Koordinationschemie des einwertigen Kupfers in homogener polarer Lösung

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Christoph Sigwart

aus Wuppertal/Deutschland

1967

Druck: PAUL JLLG Photo-Offsetdruck, Stuttgart

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546022_0066

Koordinationschemie des einwertigen Kupfers in homogener polarer Lösung

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Christoph Sigwart

aus Wuppertal/Deutschland

1967

Druck: PAUL JLLG Photo-Offsetdruck, Stuttgart

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren PD. Dr. P. Hemmerich und Prof. Dr. S. Fallab

Basel, den 27.6.1967

Prof. Dr. H. Huber
Dekan

UNIV. LEIDEN BIBL.

Meiner Mutter

INHALTSVERZEICHNIS

1) Einleitung 1

1.1. Harte und weiche Metallionen 1
1.2. Harte und weiche Liganden 7
1.3. Vergleich der einwertigen d^{10}-Ionen 11
1.4. Vergleich des d^9- und d^{10}-Kupfers 13
1.5. Mischvalenz und unbestimmte Valenz beim Kupfer 15

2) Theoretischer Teil 18

pH-metrische Bestimmung von Stabilitätskonstanten des einwertigen Kupfers im homogener wässriger Lösung

3) Eigene Arbeiten 22

3.1. Synthesen 22
3.2. Strukturanalyse der Cu(I)-Komplexe des Imidazols und seiner Derivate 25
3.3. Ueber die Koordinationschemie des einwertigen Kupfers mit schwefelhaltigen Liganden 36
3.4. Kupfer-Carboxylat-Komplex gemischter Wertigkeit 53

4) Experimenteller Teil 62

4.1. Allgemeine Angaben 62
4.2. Synthesen 63
4.3. Titrationen 71
4.4. Kupfer-Carboxylat-Komplex gemischter Wertigkeit 73

5) Literaturverzeichnis 75

6) Zusammenfassung 77

Curriculum vitae

1. Einleitung

1.1. Harte und weiche Metallionen

Seit der Verallgemeinerung des Säure-Basen-Begriffs durch Lewis hat man in zahlreichen Anstrengungen versucht, die Elektronenpaar-Donator-Akzeptor-"Stärke" beliebig gegebener molekularer Spezies quantitativ zu beschreiben.

Es ist sofort augenfällig, dass - anders als bei der thermodynamischen Skala der Protonsäuren - ein einziger Parameter zur Beschreibung von Elektronenpaar-Affinitäten kaum ausreichen kann, denn es wird ja nicht weniger verlangt, als dass

1) der Säure-Basen-Begriff unabhängig sei vom Milieu, in welchem die Säuren-Basen-Reaktion abläuft, und dass
2) der Säure-Basen-Begriff unabhängig sei vom Bindungszustand des Elektronenpaars vor und nach der Reaktion.

Mit anderen Worten: Wenn wir die allgemeine Säure-Basen-Reaktion beschreiben gemäss Gl. 1,

$$A + :B \rightleftharpoons A:B \qquad (1)$$

so hat der Uebergang von einem nichtbindenden Paar zu einem bindenden Paar eine Variationsbreite, welche sich nicht durch einen skalaren Parameter erfassen lässt wie etwa durch die Elektronegativitäten von A und :B. Oder: Die Elektronegativität von :B ist nicht mehr unabhängig vom Reaktionspartner A - was jedoch durch die Elektronegativitätsdefinition in ihrer allgemeinsten Form (Gl. 2) angestrebt wird:

$$X = dE/dz \qquad (2)$$

Die Elektronegativität wird hier als der Differentialquotient der Energie E bezogen auf die Ladung der betreffenden Partikel verstanden [1].

Die Versuche, aus diesem Dilemma herauszufinden, lassen sich nach zwei Typen aufgliedern:

1) Einführung eines zusätzlichen Parameters, der Polarisierbarkeit (Fajans).
2) Klassifizierung der Reaktionspartner A in zwei Grundtypen. Ahrland, Chatt und Davies teilen die Metalle in "class (a)" und "class (b)" ein [2], während Pearson sein Konzept der "harten und weichen Säuren und Basen" entwickelt [3].

Pearson insbesondere hat versucht, die Ansätze 1) und 2) aufeinander zu beziehen. Er ist dabei auf heftige und berechtigte Kritik von Williams und Jörgensen gestossen [4] [5]. Das Ungenüge des Pearson'schen Versuchs liegt vor allem darin begründet, dass die "Versöhnung" des Ahrland-Chatt-Davies'schen Ansatzes mit Fajans' Polarisierbarkeit weitestgehend abgestellt ist auf kinetische Daten, woraus eine strenge Parallelität zwischen Kinetik und Thermodynamik, also z.B. eine Proportionalität von Nukleophilie- und Basizitätskalen zu fordern wäre - ein nicht verallgemeinerbares Prinzip.

Jörgensen hat weiter gezeigt, dass auch der Versuch in die Irre führt, die Ahrland-Chatt-Davies'sche "class (a)" (= harte Spezies nach Pearson) als jenen Partnertyp zu definieren auf welchen sich die Elektronegativitätsskala streng anwenden lässt. Träfe dies zu, so wäre allgemeines Säure-Basen-Verhalten durch zwei Parameter klar zu beschreiben, nämlich durch Elektronegativität und "Weichheit" (= "class (b)"-Charakter nach Ahrland-Chatt und Davies). Es ist aber keineswegs so, dass die "Härte" einer Partikel mit zunehmender Ladung stets monoton wie die Elektronegativität ansteigt. Klarstes Gegenbeispiel ist die Reihe Tl(I)-Tl(III) (Tl(III) ist weicher als Tl(I)).

Die Polarisierbarkeit ist eine Grösse, welche beschreibt, wie stark die Spezies :B auf eine Störung von aussen reagiert, und das störende Bezugsagens ist nach Definition [5]

das Photon[1]. Es ist also hier die Summe aller angeregten Zustände und ihrer Energieverteilung in die Rechnung einbezogen. Vergleicht man die vom Photon ausgeübte Störung mit einer ebensolchen vom chemischen Reaktionspartner A, so ist sofort ersichtlich, dass die chemische Störung gewisse angeregte Zustände von :B selektiv beeinflussen wird nach Massgabe der Polarisierbarkeit von A.

Der Vorteil der Pearson'schen Nomenklatur liegt demnach allein in der Ermöglichung qualitativer Denkschemata für den Chemiker, welche eine Systematisierung einer Vielzahl komplexer, chemischer Phänomene erlaubt, solange man sich der physikalischen Insuffizienz dieses Vorgehens nur stets bewusst bleibt. In einem gewissen Rahmen hat also die folgende Einteilung Gültigkeit:

---

1) Anmerkung: Berechnung der Polarisierbarkeit in Funktion der Störung durch das Photon [5].

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \cdot N_L \cdot (\alpha_1 + \alpha_2 + \ldots)$$

darin bedeuten:

R : molarer Brechungsindex

n : Brechungsindex (extrapoliert auf $\gamma = 0$)

M : Molekulargewicht

d : Dichte

α_i: Polarisierbarkeiten der vorhandenen Atome oder Ionen

Tabelle 1

HART	WEICH
wenig polarisierbar	stark polarisierbar
vorwiegend ionischer Bindungscharkater	vorwiegend kovalenter Bindungscharakter
proportional zur Elektronegativität	umgekehrt proportional zur Elektronegativität
Isolierter Grundzustand = "strictly preponderant configuration" (Jörgensen)	hohe Dichte niedrig liegender Zustände = "no preponderant configuration" = Tendenz zur "non-innocence"
definierter Oxidationszustand	kein definierter Oxidationszustand

Die in Tabelle 1 angegebenen Kriterien sind strikt strukturbezogen. Bei ihrer Ableitung aus chemischen Reaktivitäten hat man daher mit aller Reserve vorzugehen, insbesondere was die strenge Trennung kinetischer und thermodynamischer Daten angeht. Obwohl, wie Pearsons Beispiele zeigen, Fortschritte in Richtung auf eine Systematisierung kinetischer Daten mit Hilfe des "hart-weich"-Begriffspaares qualitativ möglich sind (Tabelle 2), welche die Nützlichkeit dieses Denkschemas vor allem für den organischen Chemiker einsichtig machen, beschränken wir uns in dieser Arbeit streng auf thermodynamische Aussagen und Vergleiche.

Tabelle 2

Säure +	Base	Kinetik	Beispiel
hart	weich	langsam	$H_3O^+ + BH_4^-$
weich	hart	langsam	$>C=O + OH^-$
hart	hart	schnell	$H_3O^+ + OH^-$
weich	weich	schnell	$>C=O + BH_4^-$

Damit ergibt sich zuerst wieder die Frage nach der Abstraktion vom Reaktionsmilieu, welche auf dreierlei Weise angegangen werden kann:

1) Versuch zur Gewinnung von Aussagen aus Reaktionen in der Gasphase
2) Verwendung eines (weichen) Hilfsliganden in (hartem) wässrigem System
3) polarographische Messungen

Der erste und "sauberste" Weg ist von Williams und Dale beschritten worden [4]. Das Handicap liegt hierbei allein in der geringen Quantität verfügbarer Messdaten, welche dem Sinn des "hart-weich"-Begriffspaares als eines möglichst weit gefassten Denkschemas entgegensteht. Grundlegend wichtig ist jedoch die von Williams aufgezeigte Tatsache, dass in der Gasphase der "hart-weich"-Begriff (resp. das Ahrland-Chatt-Davies'sche (a),(b)-Schema) nicht etwa dahinfällt, sondern ebensowohl fassbar ist wie in Lösung, allerdings in modifizierter Form: Ahrland, Chatt und Davies definieren ihre Partikelklassen (a) und (b) lösungsthermodynamisch:

Eine Säure A ist hart, wenn $K = \frac{[AB]}{[A][B]}$ bei Variation von B den folgenden Ungleichheiten genügt:

$F^- \gg Cl^- > Br^- > J^-$

$OR^- \gg RS^- > RSe^- > RTe^-$

$OR_2 > SR_2 > SeR_2 > TeR_2$

$NR_3 > PR_3 > AsR_3 > SbR_3$ R = H oder Alkyl

Eine Säure A ist weich, wenn das Gegenteil der Fall ist, d.h. alle Ungleichheitszeichen ins Gegenteil verkehrt werden. Verlässt man die Reihe der Halogene, so lässt sich das System experimentell zunehmend schwerer verifizieren wegen des gleichzeitigen Auftretens verschieden geladener Spezies in den Fällen R = H und wegen der Anwesenheit des "harten" Solvens H_2O.

Williams und Dale [4] fanden, dass in der Gasphase die "harte" Reihenfolge $F \gg Cl > Br > J$ für alle Säuren A gilt, die

Weichheit sich jedoch ablesen lässt aus der Stärke des Abfalls:

Trägt man die Enthalpien für die Rekation

$M^{n+}_{(g)} + n\ X^-_{(g)} = MX_{n(g)}$ [1] auf und bildet die Differenzen für die Komplexbildung mit J^- und F^-, so erhält man folgende Tabelle [4]:

Tabelle 3

$-H_{ion(g)}$ in Kcal/Mol für die im Text angegebene Reaktion

M	MF_2	MI_2	MI_2-MF_2
Be	775	636	139
Mg	617	501	116
Ca	523	(423)	100
Sr	491	(398)	93
Ba	470	374	96
Zn	655	583	72
Cd	591	540	51
Hg	637	594	43
Sn	(565)	480	85
Pb	543	470	73

Die Werte in Klammern sind geschätzt

Es ergibt sich also auch in der Gasphase klar die "Härtereihe":

Be > Mg > Ca, Sr, Ba, > Sn > Pb > Zn > Cd > Hg

hart ——————————→ weich

Dass der quantitative Unterschied bei den Gasphasenreaktionen zu einem qualitativen Unterschied bei den Reaktionen in Lösung zwischen hart und weich führt, ergibt sich damit als eine Folge der Solvatationsenergie. Mit zunehmender Weich-

1) (g) = Gasphase

heit der Säure A sinkt die Stabilität des harten Hydratkomplexes $A(H_2O)_n$ in der n-ten Potenz und unabhängig von der Zunahme der Stabilität des weichen Komplexes AJ_n. Dadurch potenzieren sich die Unterschiede zwischen hart und weich in Lösung gegenüber denjenigen in der Gasphase.

Die weichste Säure, welche noch ein stabiles Hydrat bildet, ist das von Schwarzenbach bearbeitete CH_3Hg^+aq. Aber schon dieses ist nur noch in Lösung stabil, d.h. es lässt sich nicht das $CH_3Hg^+aqX^-$ isolieren, wobei X^- ein absolut inertes Anion wie BF_4^- oder PF_6^- ist. In diesem Fall tritt beim Eindampfen die Reaktion $CH_3Hg^+aq \longrightarrow (CH_3Hg)_2O + 2\ H^+$ ein.

Noch weichere Säuren, die nun gar keine stabilen Hydrate mehr bilden, wie Cu^+ und Au^+, entziehen sich daher der quantitativen Einordnung in das Schwarzenbach'sche System mangels geeigneter Messmethoden. Dieser Mangel kann beseitigt werden durch Zuziehen eines "weichen" Lösungsmittels, welches die extrem weiche Säure zu stabilisieren vermag. Sofern nun dieses Lösungsmittel mit Wasser mischbar ist in Verhältnissen, in denen eine ausreichende Stabilisierung der Säure gewährleistet ist und die Aktivität des reinen Wassers nicht zu stark beeinträchtigt wird, ist damit das gesamte Dilemma behoben. Falls das weiche Hilfslösungsmittel nicht im gewünschten Verhältnis mit Wasser mischbar ist, können ternäre Gemische (Wasser-Alkohol, Wasser-Dioxan, Wasser-Dimethylformamid) weiterhelfen.

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit zu zeigen, dass die Chemie der extrem weichen Säure Cu^+ in "harter" wässriger Lösung durch geeignete weiche Hilfsliganden (Hilfslösungsmittel) in thermodynamisch strenger Form zugänglich wird.

1.2. Harte und weiche Liganden

Es ist der Vorteil der Pearson'schen Nomenklatur vor dem Ahrland-Chatt-Davies'schen Klassensystem, dass das Begriffspaar "hart-weich" in reziproker Weise auf Akzeptoren

und Donatoren angewandt wird. Bezieht man dies streng auf thermodynamische Aussagen, so muss die Pearson'sche vorwiegend kinetisch bezogene Aussage "hart reagiert (schnell) mit hart, weich mit weich" modifiziert werden, wie Schwarzenbach gezeigt hat, wobei die völlig unabhängigen Begriffspaare "hart-weich" und "stark-schwach" sorgfältig auseinander zu halten sind.

Auf ausschliesslich <u>starke</u> Säuren und Basen bezogen, lautet die Aussage dann:

Hart reagiert mit hart und weich, z.B. $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$

$H^+ + CN^- \rightleftharpoons HCN$

Weich reagiert **nur** mit weich, z.B.

$Cu^+ + OR^-$ keine Reaktion

$Cu^+ + OH^- \longrightarrow (CuOH) \longrightarrow \frac{1}{2}Cu_2O + \frac{1}{2}H_2O$

$Cu^+ + CN^- \longrightarrow CuCN$

Das Beispiel zeigt drastisch, dass ungeachtet seiner Basenstärke ein harter Ligand, wie OR^-, Cu^+ nicht zu stabilisieren vermag, sofern er sich nicht wie im Falle R = H, "erweichen" lässt, durch Abgabe eines (harten) Protons. In der Tat ist O^{2-} der einzige Sauerstoff-Ligand, welcher Cu^+ zu stabilisieren vermag. O^{2-} ist zugleich die polarisierbarste einatomige Sauerstoff-Spezies, die am stärksten zur Ausbildung kovalenter Bindungen neigt. Im System Cu(I)-O-Cu(I) ist die Jörgensen'sche Forderung nach niedrig liegenden angeregten Zuständen am besten erfüllt, verglichen mit CuOH und $Cu(H_2O)_n^+$. An diesem Beispiel zeigt sich die Anwendungsbreite des Schemas in Tabelle 1.

Wesentlich breiter, wichtiger und komplexer als die Reaktion mit starken Basen (resp. Liganden) ist die Reaktion mit schwachen. Wenn wir auch hier wieder H^+ und Cu^+ vergleichen, so gilt das kinetische Schema Pearsons auch thermodynamisch:

Hart reagiert mit hart

$R_2OH^+ + R_2S \rightleftharpoons R_2SH^+ + R_2O$

Weich reagiert mit weich

$$Cu(R_2S)_n^+ + R_2O \rightleftharpoons Cu(R_2O)_n^+ + n\ R_2S$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$Cu^{2+} + Cu^o$$

Empirisch kann also die Weichheit eines Liganden eingeschätzt werden nach seinem Vermögen, das System Cu^{2+}aq. + Cu^o zu komproportionieren, oder mit anderen Worten: Die Weichheit eines Liganden ist eine Funktion (wenn auch eine sehr komplexe) der Zerlegbarkeit des Zweielektronenpotentials Cu(II)/Cu^o in zwei Einzelelektronenpotentiale, welche polarographisch erfassbar sind. Streng zu unterscheiden sind hierbei monoanionische Liganden, welche mit Cu^+ zu Neutralkörpern reagieren, die ihrerseits in der Regel zu polymeren Festkörpern aggregieren, z.B.

$$Cu^{2+} + Cu^o + Hal^- \longrightarrow CuHal \longrightarrow 1/n\ (CuHal)_n$$

Hier wird neben der Weichheit des Halogen-Liganden die Gitterenergie des Komplexpolymeren für die Reaktion, die überdies nicht mehr homogen ist, ausschlaggebend sein. Wir interessieren uns daher nur für Neutralliganden, welche weich genug sind, das einwertige Kupfer zu stabilisieren und zugleich als komplexes Kation in wässriger Lösung zu halten. Solche Liganden dürfen naturgemäss keine dissoziablen Protonen enthalten, sodass sich als erstes die Alkylierungsprodukte starker weicher Anionen anbieten:
R-CN, R_2S, RSSR, $R_2C{=}S$, R_3P, R_3As, R_2Se, $R_3P{=}S$, CS_2, R-NC etc.

Von den genannten Liganden waren stabile Cu(I)-Komplexe bisher bekannt und vermessen nur im Falle des Thioharnstoffs [6][7]. Die Stabilitäten der Cu(I)-Thioharnstoffkomplexe liegen sehr hoch($\beta_4 = 4 \cdot 10^{-16}$), sodass Substitutionsreaktionen kaum durchführbar sind. Aus dem gleichen Grund dürfte der einbindige Schwefel ausser Betracht kommen.

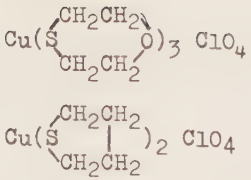
Ausser den genannten Alkylderivaten dürften auch reine π-Akzeptoren das einwertige Kupfer stabilisieren, also Olefine, Benzol, C≡O, Azokörper, J_2, H_2O_2 und O_2, sofern sie im Koordinationsverband redoxinaktiv (innocent) bleiben. Dies wird für O_2, H_2O_2, 1,2-Diketone, J_2 etc. im allgemeinen nicht der Fall sein, deswegen ist es jedoch keineswegs streng von der Hand zu weisen: So hat z.B. Zuberbühler [8] gezeigt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Cu(I)-Imidazol-Autoxidation der Zerfall eines $Cu(I)Im_3O_2$-Intermediären ist. Ein Cu-Analogon zum Oxyhämoglobin, d.h. ein O_2 reversibel abgebender, redoxinaktiver ternärer Cu(I)-Komplex wurde in Hämocyanin [9] wie in Modellverbindungen nachgewiesen [10]. Die letzte Bedingung für den von uns gesuchten, weichen Hilfsliganden ist die Isolierbarkeit und Kristallinität, sowie die Redoxstabilität und Verwitterungsfestigkeit des Komplexes.
Alle diese Bedingungen,

Weichheit,
Neutralität,
nicht zu starke Cu(I)-Affinität,
Hydrolysenbeständigkeit,
Redoxinaktivität,
Wasserlöslichkeit des Liganden

Wasserlöslichkeit,
Hydrolysenbeständigkeit,
Redoxinaktivität,
Isolierbarkeit,
Kristallstabilität des Komplexes

fanden wir in folgenden Cu(I)-Komplexen erfüllt:

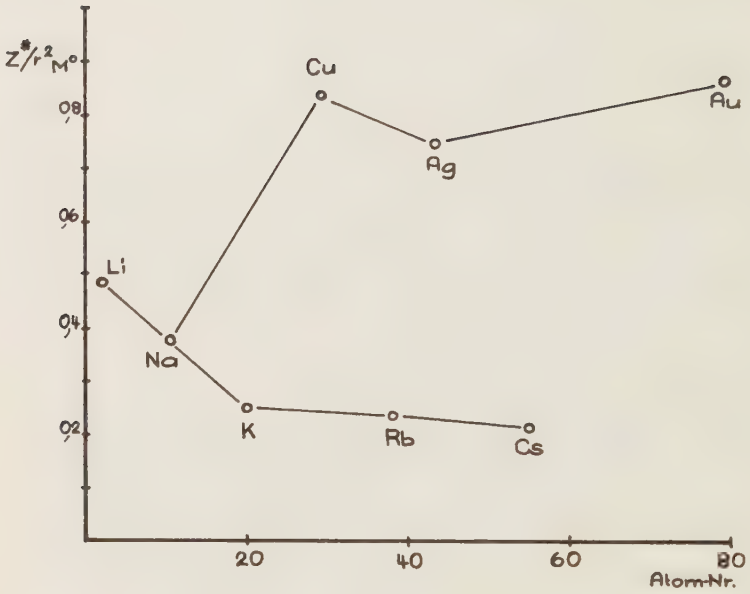
$Cu(CH_3CN)_4$ X	$X^- = ClO_4^-$, BF_4^-
$Cu(CH_3CN)_2$ OTs	OTs = $CH_3C_6H_4$-p-SO_3^-
$Cu((RO)_3P)_4$ ClO_4	R = CH_3, C_2H_5



Ganz vorwiegend gearbeitet wurde mit Nitrilkomplexen, da deren Zerfallskinetik sehr schnell, also die Gleichgewichtseinstellung mit anderen Liganden rasch abläuft, und da deren Stabilität über weite Grenzen durch Zusatz des wasserlöslichen, inerten und überdies geruchlosen freien Liganden variiert werden kann.

1.3. Vergleich der einwertigen d^{10}-Ionen

Es wirkt auf den ersten Blick unverständlich und ist lange Zeit unverstanden geblieben, dass in der Reihe Cu(I), Ag(I), Au(I) die Eigenschaften, insbesondere die "Weichheit" (resp. "class (b)-character" nach Ahrland, Chatt und Davies) sich nicht monoton ändern. Besonders auffallend ist die Stabilität des $Ag(H_2O)_2^+$ als des einzigen Hydrates der ersten Nebengruppe. Andererseits sind alle drei einwertigen Ionen hervorstechend in ihrer Tendenz zur Bildung linearer Komplexe L-Me-L. Die nichtmonotone Eigenschaftsänderung innerhalb der Gruppe lässt sich verfolgen bis in die p-Elementgruppen, welche auf die Uebergangsreihen folgen: Nyholm [11] sieht darin einen Effekt der "effektiven Kernladung" ($= Z^* / r_{M_o}^2$), welche nicht monoton variiert für die Metalle Cu, Ag, Au (vgl. Diagramm).



Dieser Wert sollte mit steigender Kernladung und Elektronenzahl monoton absinken, er erhöht sich jedoch anomal beim Einschub der 3d-Elektronen, sowie ein weiteres Mal beim Einschub der 4f- und 5d-Elektronen, da diese Elektronen den Kern gegenüber den nächst hinzutretenden s-Elektronen nur schwach abschirmen. Je schlechter die Abschirmung, desto weniger leicht wird ein s^2-Paar promoviert zur sp- oder sd-Elektronenkonfiguration. Daher kommt die nicht monotone Stabilitätsänderung P(V) - As(V) - Sb(V) - Bi(V) ($AsCl_5$ und $BiCl_5$ instabil im Gegensatz zu PCl_5 und $SbCl_5$), resp. S - Se - Te und Cl - Br - J (Selensäure und Perbromsäure instabil im Gegensatz zu Schwefelsäure - Perchlorsäure einerseits, Tellursäure - Perjodsäure andererseits).

Die Grösse $Z^*/r_{M^o}^2$ ist zugleich ein Mass für die polarisierende Wirkung des Ions M^+ im Abstand r_{M^o}, welche sich damit ebenfalls nicht monoton ändert. Die Härteskala

$$Cu^+ < Ag^+ > Au^+$$

wird damit verständlich und diese koinzidiert mit der in derselben, nicht monotonen Reihenfolge der "back donation" von d-Elektronen in freie Ligandorbitale. Der anomale Anstieg der s,p-Promotionsenergie begünstigt gleichzeitig niedrige Koordinationszahlen, gleichgültig, ob die lineare Geometrie nun auf s,d_{z^2}- (Orgel) [12] oder sp-Hybride (Jörgensen [13]) zurückgeführt wird. Nyholm [11] hat vermutet, dass die an sich reguläre tetraedrische Geometrie bei d^{10}-Spezies (z. B. $Ni(CO)_4$) nur durch extreme "back donation" stabilisierbar ist. Wir fanden dies in der Tat bestätigt in den von uns beobachteten stabilen Cu(I)-Komplexen der Koordinationszahl 4 (siehe unten).

1.4. Vergleich des d^{10}- und d^9-Kupfers

Kennzeichnend für die Chemie des Kupfers ist die Tatsache, dass die Stabilität des d^9-Kupfers ebenso unerwartet und schwer vorhersagbar ist wie die Instabilität des d^{10}-Kupfers (beide bezogen auf ihre Hydrate). In der Tat ist $Cu(H_2O)_6^{2+}$ das einzige stabile d^9-Hydrat. Überdies sind, wie Nyholm gezeigt hat [11], die meisten bekannten d^9-Spezies verkappte d^8-Konfigurationen, insofern als das neunte d-Elektron bindenden Charakter hat (Metall-Metall, gebogene Sigma-("banana") oder Delta-Bindung). Einzig Cu^{2+} und das wenig stabile, in Lösung so gut wie unbekannte Ag^{2+} sind wahre d^9-Spezies, d. h. Partikel mit einem Paramagnetismus, der einem ungepaarten Elektron entspricht. Und auch dies trifft für viele Cu(II)-Komplexe schon nicht mehr zu (z. B. reduzierter Paramagnetismus infolge Delta-Bindung im Cu(II)acetat). Der Grund dafür dürfte darin

zu suchen sein, dass echte d^9-Konfigurationen einer starken Jahn-Teller-Verzerrung unterliegen, welche reguläre Oktaeder zu tetragonalen Bipyramiden und tetragonal-planare Anordnungen zu abgeflachten Tetraedern deformiert. Cu(II) ist daher im Verband mit extrem weichen Liganden (J^-, CN^-, SR^-) ebenso instabil wie Cu(I) im Verband mit extrem harten. Zugleich unterscheiden sich die bevorzugten Konfigurationen - verzerrtes Oktaeder für Cu(II), lineare Anordnung beim Cu(I) - so drastisch wie bei keinem anderen Metallionenredoxpaar. Das bringt es mit sich, dass Einzelelektronenreaktionen beim Kupfer, sofern überhaupt möglich durch geeignete Ligandwahl, meist zusätzlich kinetisch blockiert sind, da die erzwungenen Konfigurationsänderungen nur langsam ablaufen können. Dies lässt den Schluss zu, dass überall dort, wo Redoxreaktionen durch Kupfer katalysiert werden, einer der folgenden Fälle vorliegen muss:

1) Es handelt sich nur scheinbar um einen Einelektronenübergang. Ein solcher kann vorgetäuscht werden, wenn
   a) mehr als ein Cu-Zentrum an der Reaktion beteiligt ist,
   b) "nicht-unschuldige", d.h. redoxaktive Liganden an der Reaktion beteiligt sind,
   c) Fall a) und b) zutrifft.

2) Es handelt sich um den Ausnahmefall eines Cu-Komplexes, welcher mit 9 und 10 nichtbindenden Elektronen gleichermassen konfigurativ stabil ist wie im Falle des Redoxpaares $Fe(II)(CN)_6^{4-}/Fe(III)(CN)_6^{3-}$. Und weiter kann gefolgert werden: Wenn es einen solchen Ausnahmefall gibt, dann muss dieser die Konfiguration eines verzerrten Tetraeders haben.

Wir werden im Folgenden zeigen, dass diese beiden Fälle offenbar bei der Cu-abhängigen biologischen Redoxkatalyse relevant sind.

Verallgemeinert lässt sich sagen: Cu(I) ist instabil mit ganz harten Liganden (H_2O, R_2O, $RCOO^-$, HO^- etc.), es ist bevorzugt linear mit mässig harten Liganden (NH_3, Cl^-, Br^-) und es ist bevorzugt trigonal bis tetraedrisch mit weichen Liganden (J^-, CN^-). Daraus folgt, dass Cu(I)-Chelate nur mit weichen Liganden möglich sind.

Demgegenüber ist Cu(II) instabil mit ganz weichen Liganden (CN^-, J^- geben Redoxreaktionen), bevorzugt tetragonal bis verzerrt tetraedrisch mit mässig harten Liganden (Br^-, NH_3, $RCSS^-$) und verzerrt oktaedrisch mit ganz harten (F^-, H_2O).

1.5. Mischvalenz und unbestimmte Valenz beim Kupfer

Wir ordnen einem Komplex unbestimmte Valenz des Zentralatoms zu, wenn

a) mindestens ein Ligand keine "preponderant configuration" hat und wenn

b) zwei Dissoziationsgleichgewichte bestehen der Form:

$$Me_{ox} + L_{red} \rightleftharpoons MeL \rightleftharpoons Me_{red} + L_{ox}$$

Das klassische Beispiel für diesen Fall ist $Fe(II)NO^+ \rightleftharpoons Fe(III)NO^\cdot$ [14]. Es soll dabei keine Rolle spielen, ob etwa eines der Dissoziationsgleichgewichte kinetisch blockiert ist.

Nehmen wir an, ein mehrkerniger Komplex lässt sich formal zerlegen in ausnahmslos "unschuldige" Liganden (d. h. solche mit preponderant configurations) plus Metallatome verschiedenen Oxidationszustandes. Die klassischen Beispiele für diesen Fall sind $Cu_2Cl_9^{6-}$ [15] und Cu_2Cl_3 [16]. Es können dann entweder diskrete Einzelvalenzen bestehen - wie für $Fe(III)Fe(II)CN_6^-$ durch Mössbauer-Spektren bewiesen (Mischvalenzkomplex) [17] -

oder aber die Einzelvalenzen der Metallatome können zusätzlich unbestimmbar sein, sofern die Koordinationssphäre bei allen Metallatomen dieselbe ist. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden:

a) Es kann das überzählige Valenzelektron sich in einem MO befinden, welches sich über beide Metallatome erstreckt.

b) Es kann das überzählige Valenzelektron zwischen beiden Zentren mit diskreter Frequenz oszillieren und zwar

   α) schneller als die Messfrequenz: Dann ist die Unbestimmbarkeit der Valenz aus technischen Gründen gegeben. Es bestehen jedoch kaum Möglichkeiten, zwischen a) und b) zu unterscheiden. Im ESR-Spektrum wird in diesem Falle die Hyperfeinstruktur beider Zentren aufgelöst, wie z. B. im Falle $(NH_3)_5Co\text{-}(O\text{-}O)\text{-}Co(NH_3)_5^{5-}$ [18].

   β) gleichschnell oder langsamer als die Messfrequenz: In diesem Fall ist die Einzelvalenz nur chemisch unbestimmbar, physikalisch jedoch definiert. Im ESR-Spektrum wird dann entweder keine oder nur die Hyperfeinstruktur eines Zentrums aufgelöst.

Der komplexeste Fall ist gegeben bei einem mehrkernigen Cu-Komplex mit ausreichend vielen "nicht unschuldigen" Liganden, so dass formal ein Elektron pro Kupfer ganz am Ligand lokalisiert sein kann. Das einfachste Beispiel dieses komplexesten Falles ist ein binuklearer Komplex,

welcher als Cu(I)-Disulfid oder auch als Cu(II)-Merkaptid formuliert werden kann. Wir haben solche Komplexe nachgewiesen und strukturell bestätigt. (vgl. S. 38)

2. Theoretischer Teil

pH-metrische Bestimmung von Cu(I)-Komplexbildungskonstanten mit Acetonitril als Hilfsligand [20] [21]

Die Bjerrum'sche Methode zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten kann immer dann angewendet werden, wenn es gelingt

1) das Zentralatom über den Bereich der Komplexbildung in Lösung zu halten

2) Die Konzentration des freien Liganden zu bestimmen.

Die erste Bedingung kann für das einwertige Kupfer mit Hilfe von Acetonitril, dessen Eigenschaften in diesem Zusammenhang ausreichend diskutiert wurde, erfüllt werden. Die zweite Bedingung wurde mit pH-metrischen Titrationen erfüllt.

In wässriger Lösung (CH_3CN = 1 m) wird die Komplexbildung des Cu^+-Ions mit einem ternären Liganden L beschrieben durch die 3 Konstanten:

$$\beta_n'[CH_3CN]^{m\cdot n} = \frac{[Cu(L_m)_n(CH_3CN)_{2-m\cdot n}]\ [CH_3CN]^{m\cdot n}}{[Cu(CH_3CN)_2]\ [L_m]^n} \qquad (1)$$

$$\beta_2^{CH_3CN} = \frac{[Cu(CH_3CN)_2]}{[Cu(H_2O)_2]\ [CH_3CN]^2} \qquad (2)$$

$$K^* = \frac{[Cu(L_m)_n(CH_3CN)_{2-m\cdot n}]}{[Cu(L_m)_n(H_2O)_{2-m\cdot n}]\ [CH_3CN]^{2\ m\cdot n}} \qquad (3)$$

L_m bedeutet dabei die komplexbildende Form (evtl. Anion) eines m-zähnigen Liganden (Ladungszeichen sind fortgelassen, um das Schriftbild zu vereinfachen). β_n' bezieht sich somit auf die Gesamtreaktion

$$Cu(CH_3CN)_2 + n\ L_m \rightleftharpoons Cu(L_m)_n\ (CH_3CN)_{(2-nm)} + n{\cdot}m\ CH_3CN \quad (4)$$

β_n' ist auf eine bestimmte, über die Titrationskonstante CH_3CN-Konzentration bezogen und kann aus der pH-Titration des Gesamtsystems nach den üblichen Methoden ermittelt werden [21].

$\beta_2^{CH_3CN}$ kann aus unseren polarographischen Messungen [43] nach der Methode von Onstott und Laitinen [7] entnommen werden.

Dividiert man Gl. (1) durch Gl. (3) und substituiert dann mit Gl. (2) so folgt

$$\frac{\beta_n\ \beta_2'[CH_3CN]^{m\cdot n}}{K^*} = \frac{[Cu(L_m)_n(H_2O)_{2-m\cdot n}]}{[\ Cu(H_2O)_2\ ]\ [L_m]^n} = \beta_n \quad (5)$$

d.h. man erhält die Definitionsgleichung für die gesuchte Stabilitätskonstante in rein wässriger Lösung bezogen auf das (hypothetische) Cu(I)-Aquo-Ion.

Im Falle zweizähniger Liganden (m = 2) tritt mit Cu^+ bevorzugt 1:1-Komplexbildung auf, K* lässt sich daher in diesem Fall scharf getrennter Komplexbildungsstufen direkt berechnen aus der "Titrationskurve für konstante CH_3CN-Konzentration", gemäss

$$\beta_1' = \frac{\Delta H}{(Cu_{tot} - \Delta H)\ \ (L_{tot} - \Delta H)} \cdot H/K_{LH}^H \quad (6)$$

β_2 kann in diesen Fällen nur abgeschätzt werden, da die 2:1-Komplexbildung erst bei sehr hohen pH-Werten einsetzt. Wegen der grossen Spreitung ist die folgende Ableitung für

Gl. (6) daher streng gültig:

$[CuL] = \Delta H$ (m= 2, n = 1) d.h. gleich dem zusätzlich bei Anwesenheit von Metall freigesetzten Protonenäquivalent

$Cu(CH_3CN)_2^+ = Cu_{tot} - H$, wo Cu_{tot} die Metallgesamtkonzentration ist

$LH = L_{tot} - H - L^-$, wo LH = Ligandsäure

L^- = Ligand-Anion

Vernachlässigt man, was in allen diesen Fällen hier möglich ist, L^- gegen LH und führt K^H_{LH} als Aciditätskonstante von LH mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes ein, so folgt Gl. (6).

Gl. (6) lässt sich auch aus der Bjerrum'schen Bildungsfunktion

$$\frac{\Delta H}{Cu_{tot}} = \frac{n K_n \cdot L^n}{1 + K_n \cdot L^n} = \bar{n} \qquad (7)$$

für N = 1 ableiten.

Für N = 2 erhält man die spezielle Form der Bjerrum-Funktion

$$\frac{\Delta H}{Cu_{tot}} = \frac{K_1 \cdot L + 2 K_1 K_2 \cdot L^2}{1 + K_1 L + K_1 K_2 \cdot L^2} = \bar{n} \qquad (8)$$

wobei K als Symbol für sukzessive Konstanten und β für Gesamtkonstanten steht, sodass

$$\beta_n = \sum_{i=1}^{n} K_i$$

Diese wurde hier in den Fällen m = 1, d.h. kleine Spreitung

zwischen K_1 und K_2 angewandt.

$$Cu(CH_3CN)_2^+ \rightleftharpoons CuLCH_3CN \underset{\text{kleine Spreitung}}{\rightleftharpoons} CuL_2 \underset{\text{grosse Spreitung}}{\rightleftharpoons} CuL_3$$

Die sukzessiven K_n (n = 1 oder 2) wurden daraus in üblicher Weise [24] graphisch durch Auftragen von pL gegen $\bar{n}$ und Auswertung für n = 1,5 bzw. 0,5 ermittelt, sodass

$$\log \beta_2 = \log K_1 + \log K_2$$

Mit den so erhaltenen, CH_3CN-abhängigen Konstanten kann man nun in Gl. (5) eingehen. Variiert man $[CH_3CN]$, so folgt aus

$$- \Delta \log \beta_n / \Delta \log [CH_3CN] = m \cdot n \qquad (9)$$

Falls über die Zähnigkeit eines Liganden Zweifel bestehen, lässt sich m aus der Gl. (9) errechnen. Ob jedoch ein zweizähniger Ligand als Chelatbildner oder als Brückenligand in einem Polymeren vorliegt, lässt sich nicht entscheiden.

Da log K* nur im Fall m·n = 2 verschwindet, ist die rechnerische Ueberführung von CH_3CN- in H_2O-bezogene Konstanten nur in den Fällen m·n = 2 möglich: β_n ergibt sich dann direkt aus (5).

Die experimentelle Prüfung dieser Zusammenhänge bietet sich mit Liganden an, deren Cu(I)-Affinität aus anderen Messmethoden bekannt ist. Die befriedigende Uebereinstimmung der Komplexbildungsmethode mit unserer Methode mit denen anderer Methoden haben wir am Beispiel von Imidazol nachgewiesen.

3. Eigene Arbeiten

3.1. Synthesen

Die Thioäther- wie die Disulfidkomplexbildung lässt sich pH-metrisch nicht erfassen. Da mit den erwarteten Verbindungen gleichzeitig Röntgenstrukturuntersuchungen vorgenommen werden sollten, haben wir die Frage nach den Binungsverhältnissen nicht mit polarographischen Messungen, sondern mit direkter Synthese angegangen.

Zur Synthese boten sich zwei Methoden an:

1) Direkte Umsetzung von Cu_2O mit dem Liganden und der entsprechenden Säure:

$$Cu_2O + 2nL + 2HX \longrightarrow 2Cu(L)_nX + H_2O$$

2) Doppelte Umsetzung, d. h. Austausch des vorhandenen Liganden gegen einen neuen unter Benutzung von unterschiedlichen Stabilitäten oder durch Verschiebung des Gleichgewichts:

$$Cu(L)_nX + mL' \rightleftharpoons Cu(L')_mX + nL$$

Für diesen Weg hat sich der $Cu(CH_3CN)_4X$-Komplex ($X=ClO_4^-$, BF_4^-) als Ausgangsmaterial bewährt wegen seiner mässigen Stabilität und der Möglichkeit, infolge des rel. niedrigen Sdp. von Acetonitril das Gleichgewicht durch Verdampfen nach rechts verschieben zu können. Der Weg 1 hat den Vorteil, dass die Umsetzung mit dem Auge verfolgt werden kann (Abnehmen der Rotfärbung durch Cu_2O) und dass die Bildung von ternären Komplexen ausgeschlossen ist, da nur noch rel. harte Partikel (H_2O, Aethanol, Dioxan, Aceton oder sonstige Lösungsmittel) im Reaktionsgemisch vorhanden sind. Der Nachteil der Methode liegt darin, dass es häufig schwierig ist, ein Lösungsmittel zu finden, in dem sich sowohl das extrem weiche Cu^+ und der weiche Ligand einer-

seits als auch die harte Säure andererseits ausreichend lösen.

Bei der Bildung des Kupfer-Acetonitril-Komplexes liegen besonders günstige Verhältnisse vor: Acetonitril dient gleichzeitig als Lösungsmittel wie auch als Komplexbildner. Seine Wasserlöslichkeit wie auch seine Weichheit sorgen für eine rasche und quantitative Umsetzung.

Will man Komplexe mit BF_4^- als Anion herstellen, so muss man mit dem äusserst unangenehm zu handhabenden Bortrifluorid-Aetherat arbeiten. Dieses Ausgangsprodukt hat ausserdem den Nachteil, dass es nur verunreinigt erhältlich ist und bei der Umsetzung unlösliche Nebenprodukte (B_2O_3) entstehen.

Die Methode 2 lässt einen eingetretenen doppelten Umsatz nicht klar erkennen, da diese einkernigen Cu(I)-Komplexe farblos sind. Ausserdem ist die Möglichkeit zu ternären, gemischten Komplexen offen. Vorteil der Methode: Es kann mit analysenreinen Substanzen in meist homogenen Systemen gearbeitet werden. Die Methode 2 wird deshalb mit Vorteil immer dann angewandt, wenn durch analytische Methoden ein ternärer Komplex ausgeschlossen werden kann.

Nach der Methode 1 haben wir hergestellt:

1) $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ und $Cu(CH_3CN)_2O_3SC_6H_4CH_3$

2) Cu(I)-Komplexe mit aliphatischen Disulfiden. Mit Tetrafluoroborat als Anion konnten keine kristallinen Verbindungen gefasst werden. Die in Lösung gewonnenen Kristalle zeigten äusserste Hygroskopizität in isoliertem Zustand (Methode 2 erwies sich ebensowenig erfolgreich).

Die Festkörper mit Perchlorat als Anion zeichnen sich durch äusserste Brisanz bei der Detonation aus. Die Ex-

plosivität nimmt wie zu erwarten in der Reihe der Cu(I)-Komplexe mit Dipropyldisulfid, Diäthyldisulfid und Dimethyldisulfid als Ligand ab. Der Dipropyldisulfid-kupfer (I)-perchloratkomplex detoniert schon bei der Zusammengabe der zu seiner Herstellung notwendigen Komponenten. Cu(I)(Diäthyldisulfid)$_2$ClO$_4$ konnte als weisse kristalline Substanz gefasst werden (zur Explosivität siehe exper. Teil). Cu(I)(Dimethyldisulfid)$_2$ClO$_4$ lässt sich ebenfalls als kristallime Substanz fassen.

3) Cu(Dibenzyldisulfid)$_2$ClO$_4$

Nach der Methode 2 wurden hergestellt:

1) Bis-thiophan-kupfer(I)-perchlorat

2) Tris-thioxan-kupfer(I)-perchlorat [44]

3) Bis-(dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid)-kupfer(I)-perchlorat

4) o,o'-Diaminodiphenyldisulfid-di-kupfer(I)-bis-fluoroborat

5) o,o'-Diaminodiphenyldisulfid-di-kupfer(I)-bis-perchlorat

6) Tetrakis-trimethoxyphosphin-kupfer(I)-perchlorat [1)]

7) Tetrakis-(triäthoxyphosphin)-kupfer(I)-perchlorat [1)]

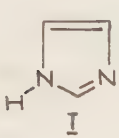
---

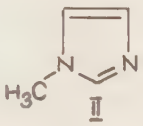
1) Das P^{31} NMR-Spektrum dieser Verbindungen wurde bei King et al. [22] beschrieben und deren Synthese dort angekündigt.

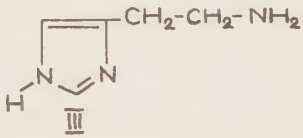
3.2. Strukturanalyse der Cu(I)-Komplexe des Imidazols und seiner Derivate

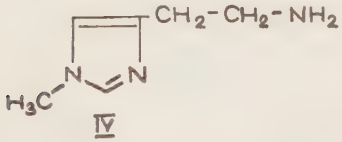
Unter den biologisch wichtigen N-Liganden nehmen das Imidazol und seine Derivate die bedeutendste Rolle ein [28]. Um die Koordinationschemie des einwertigen Kupfers mit Imidazolderivaten abzuklären, haben wir die folgenden Liganden in verdünnter wässeriger Lösung titriert:

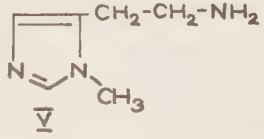
Imidazol (I), Methylimidazol (II), Histamin (III), 1-Methylhistamin (1-Methyl-4-[β-amino-äthyl]-imidazol) (IV) und 3-Methylhistamin (1-Methyl-5-[β-amino-äthyl]-imidazol) (V).


I


II


III


IV


V

Aus der Titrationskurve (Fig. 1) mit Ligandüberschuss lässt sich erkennen, dass bei der Komplexbildung pro Cu(I) zwei und nur zwei Protonen bei einem scheinbaren pK von 5 freigesetzt werden. Das einwertige Kupfer wird in verdünnter wässeriger Lösung durch maximal zwei Imidazole koordiniert. Durch polarographische Messungen ist diese Koordinationszahl ebenfalls gesichert [23], vgl. auch [24][25]. Bei höherem pH-Wert (scheinbares pK = 7,5) wird scharf getrennt von der ersten Komplexbildung ein drittes Proton pro Cu(I) freigesetzt. Hierbei fällt gleichzeitig ein farbloser Niederschlag aus. Wir interpretieren dies mit der Bildung eines neutral geladenen, unlöslichen Polymeren Cu(I) : Imidazol = 1 : 1, wie wir im Folgenden weiter belegen. Die Stöchiometrie und Struktur zu der Komplexbildung des Imidazols stellt sich dann folgendermassen dar (VI):

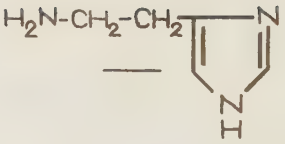
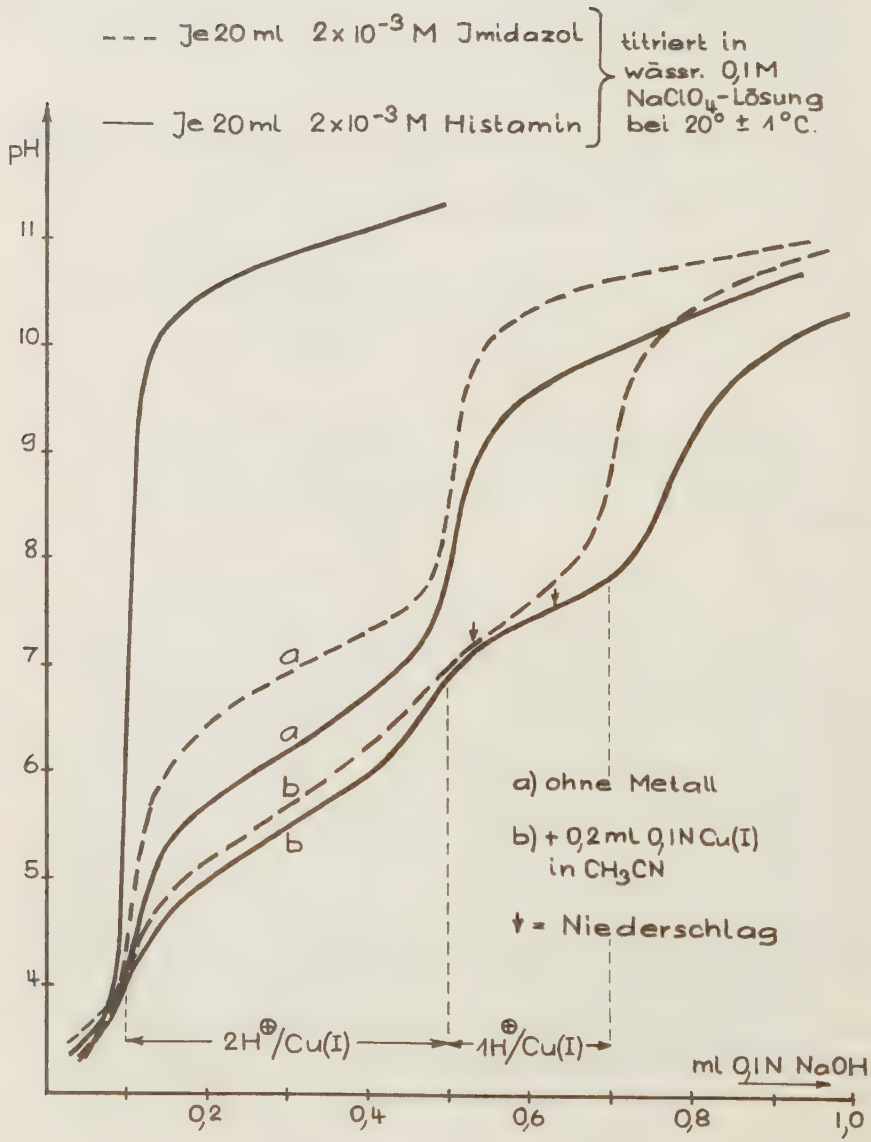
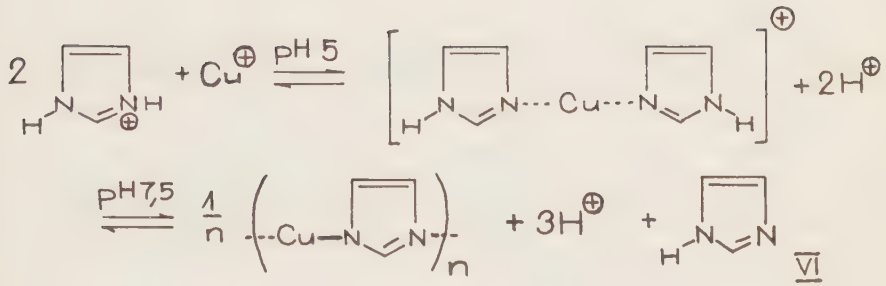


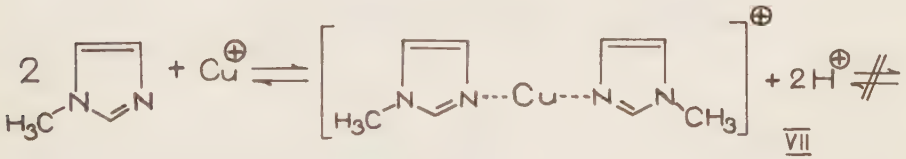
Fig. 1


--- Je 20 ml 2x10⁻³ M Imidazol
—— Je 20 ml 2x10⁻³ M Histamin
titriert in wässr. 0,1 M NaClO₄-Lösung bei 20° ± 1°C.
pH
11
10
9
8
7
6
5
4
a
a
b
b
a) ohne Metall
b) + 0,2 ml 0,1 N Cu(I) in CH₃CN
= Niederschlag
2H⊕/Cu(I)
1H⊕/Cu(I)
ml 0,1 N NaOH
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0



VI

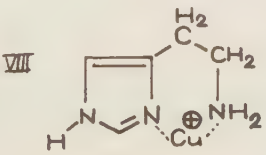
Bei der Titration von N-Methylimidazol wird die Freisetzung des dritten Protons nicht beobachtet (Fig. 2). Dadurch ist bewiesen, dass das dritte Proton aus dem Imidazol stammt und nicht aus dem Solvens. Die Komplexbildung bleibt also bei dem positiv geladenen 2 : 1 - Komplex stehen, der Komplex bleibt in Lösung (VII).



VII

Die Titrationskurve mit Histamin als Ligand entspricht im wesentlichen derjenigen des unsubstituierten Imidazols (Fig. 1). Die Freisetzung des dritten Protons kann jedoch im Fall des Histamins mit vier verschiedenen Strukturen erklärt werden (VIII, IX, X, XI), die wir wie folgt diskutieren:

1) Es könnte ein Sechsring-Chelat vorliegen, bei dem die freien Koordinationsstellen des Cu(I) entweder durch CH_3CN oder ein zweites chelierendes Histamin besetzt wären.

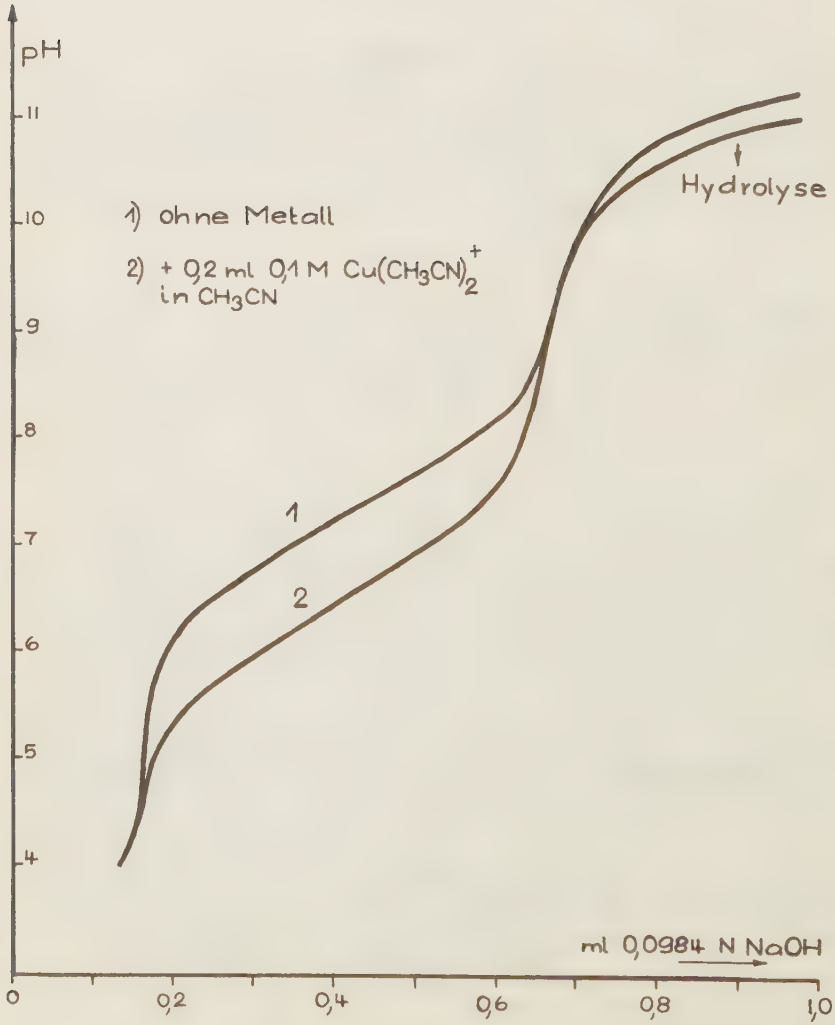


VIII

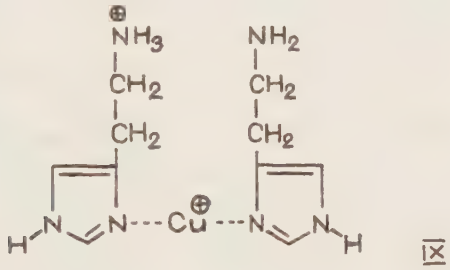
1-Methyl-imidazol

Fig. 2

Je 20 ml $2{,}45\ 10^{-3}$M 1-Methyl-imidazol in wässriger 0,1M $NaClO_4$ Lösung bei 22° ±1° titriert.

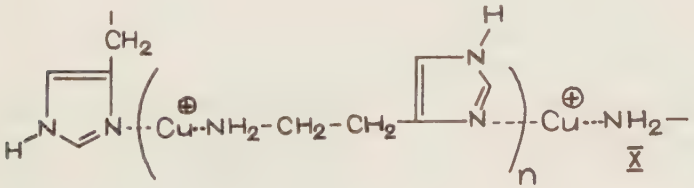


2) Durch die positive Ladung des im Abstand von 3 C-Atomen am Iminostickstoff gebundenen Cu(I) muss der pK-Wert der Ammoniumgruppe in jedem Falle erniedrigt werden. Kaden und Zuberbühler [26] haben in diesem Zusammenhang auf das Beispiel des 1,3-Diaminopropans verwiesen, dessen pK-Werte um 1,7 pK-Einheiten differieren, was um 1,1 logarithmische Einheiten über dem statistisch zu erwartenden Wert liegt. Struktur IX kennzeichnet den Fall, bei dem sich weder die Koordinationszahl des Metalls noch diejenige des Liganden bei Freisetzung des dritten Protons ändert.

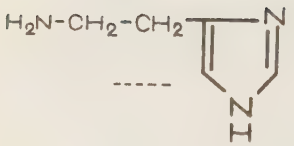


IX

3) Es entsteht ein polymerer Komplex über den Ring-Stickstoff und den Aminostickstoff als Koordinationsstellen. Der Komplex ist pro Polymereinheit positiv geladen (X).



4) Die Komplexbildung verläuft analog zum Imidazol, d. h. es entsteht beim Austitrieren des dritten Protons (Imidazolproton) ebenfalls ein polymerer Komplex. Dieser wird durch Dissoziation des Aminoprotons (viertes Proton) neutral und kann ausfallen.


H2N-CH2-CH2
N
N
H

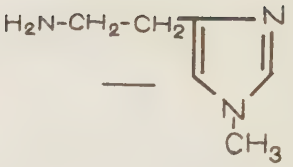
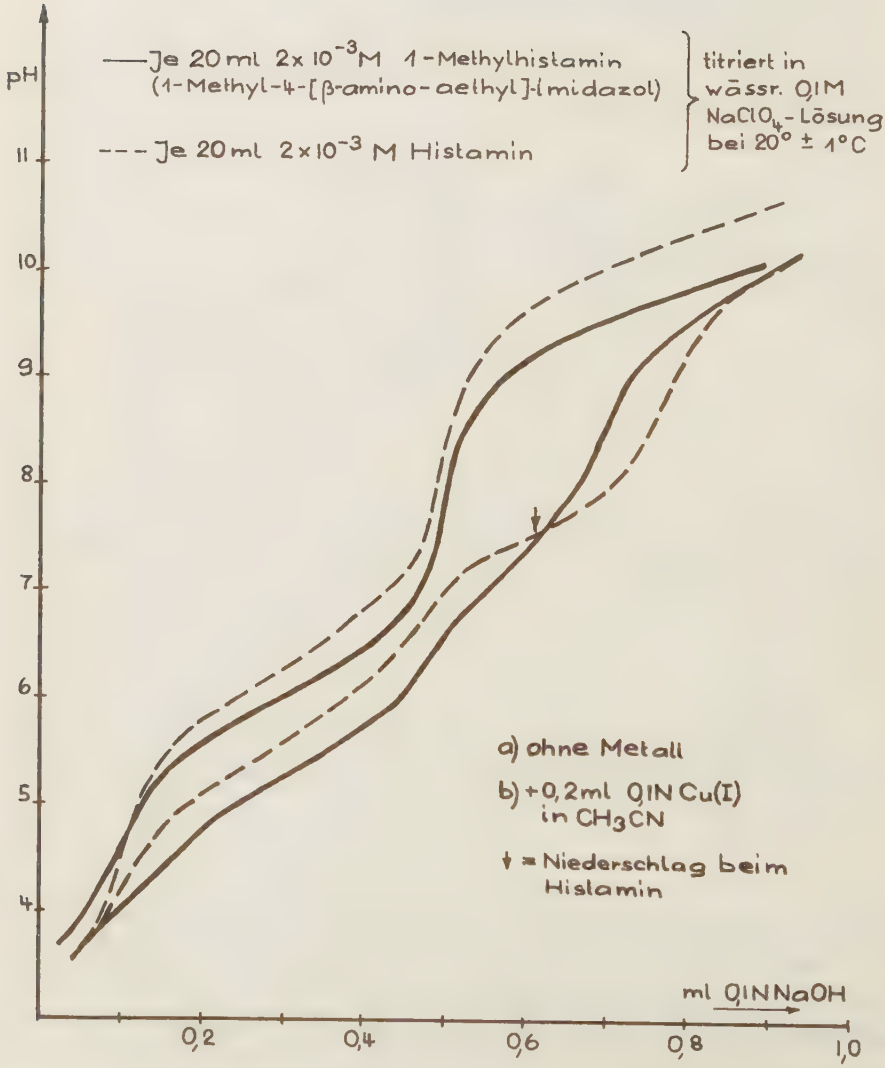
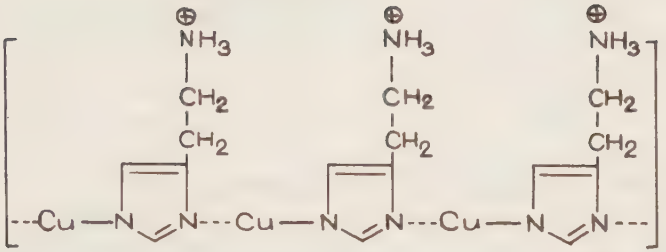

H2N-CH2-CH2
N
N
CH3

Fig. 3


pH
11
10
9
8
7
6
5
4
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
ml 0,1N NaOH
—— Je 20 ml 2x10⁻³M 1-Methylhistamin (1-Methyl-4-[β-amino-aethyl]-imidazol)
--- Je 20 ml 2x10⁻³ M Histamin
titriert in wässr. 0,1M NaClO4-Lösung bei 20° ± 1°C
a) ohne Metall
b) +0,2ml 0,1N Cu(I) in CH3CN
↓ = Niederschlag beim Histamin



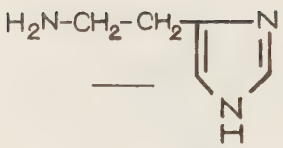
XI

Um die Komplexbildung des Histamins eindeutig einer Struktur zuordnen zu können, haben wir zum Vergleich 1-Methylhistamin (IV) und 3-Methylhistamin (V) titriert (Fig. 3 und Fig. 4).

Die am Ring-Stickstoff methylierten Histamine haben wir nach Rothschildt und Schayer durch Methylierung von Histamin hergestellt. Man erhält ein Isomerengemisch der beiden Methylhistamine in Form ihrer Dipikrate. Das 1-Methylhistamin lässt sich durch fraktionierte Kristallisation rein erhalten, während das löslichere 3-Methyl-Isomere durch das unlöslichere 1-Methylhistamin leicht verunreinigt bleibt. Der pK-Wert dieser Mischfraktion liegt 0,73 pK-Einheiten höher als derjenige des reinen 1-Methylhistamins. Der mittlere Fehler der pK-Berechnung über eine pK-Einheit des 3-Methylhistamins beträgt 0,03 pK-Einheiten. Aus der geringen Abweichung der pK-Werte ergibt sidh ein 3-Methylhistamin-Gehalt $>$ 90%. Reines 3-Methylhistamin ist bisher nur in einer achtstufigen Synthese, ausgehend von der Zitronensäure, von Pyman [27] hergestellt worden. Wir haben uns deshalb mit dem leicht verunreinigten Gemisch begnügt, da chromatographisch keine saubere Trennung zu erreichen war. (vgl. S. 71)

Die Titrationskurven der drei verschiedenen Histamine zeigen folgende Unterschiede:

a) Durch die Koordination des Kupfers wird im Falle der Methylhistamine genau ein drittes Proton frei, beim unsubstituierten



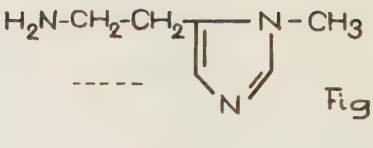
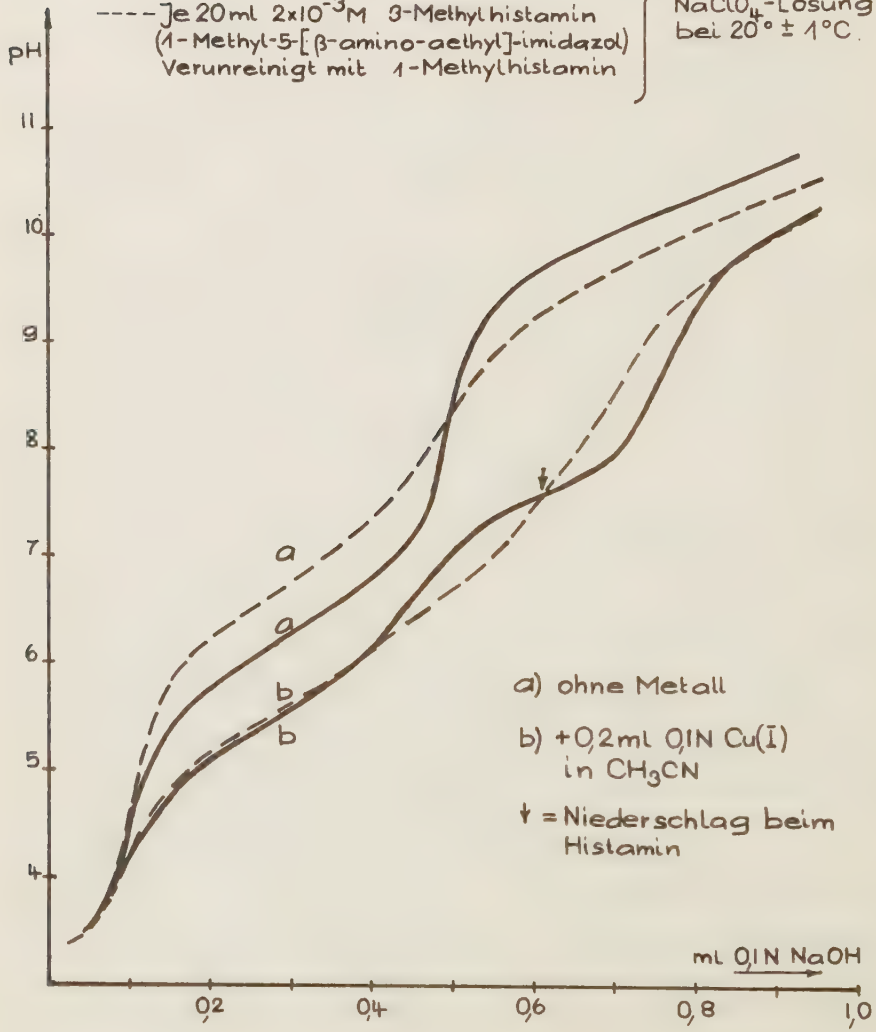


Fig. 4

—— Je 20 ml 2 x 10^{-3} M Histamin

---- Je 20 ml 2x10^{-3} M 3-Methylhistamin (1-Methyl-5-[β-amino-aethyl]-imidazol) Verunreinigt mit 1-Methylhistamin

titriert in wässr. 0,1 M $NaClO_4$-Lösung bei 20° ± 1°C.



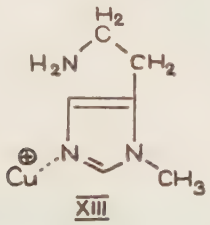
Histamin dagegen beobachtet man die Freisetzung von mehr als einem (dritten) Protonenäquivalent (Fig. 3, Fig. 4).

b) Nur beim unsubstituierten Histamin wird bei höherem pH ein Niederschlag beobachtet.

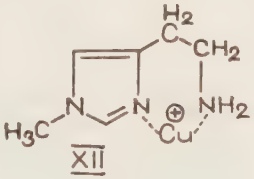
c) Die Titrationskurven der beiden Methylhistamine unterscheiden sich wie folgt: Der scheinbare pK-Wert der 2:1-Komplexbildung ist beim 1-Methylhistamin niedriger als beim 3-Methylhistamin, was in Anbetracht der unterschiedlichen pK-Werte der Liganden zu erwarten ist, wenn man ähnliche Komplexstabilitäten voraussetzt. Im Bereich des dritten Protons verlaufen die beiden Titrationskurven jedoch praktisch überlappend (Fig. 5).

Diese Befunde sind ihrem Wesen nach nicht streng beweisend für eine der Strukturen VIII, IX, X, XI, erlauben jedoch strenge Ausschliessungen wie folgt:

1) Die Chelatstruktur VIII wird ausgeschlossen durch Befund c), denn von den beiden Methylhistaminen kann das 1-Isomere ein Sechsring-Chelat bilden (XII), das 3-Isomere nicht (XIII).



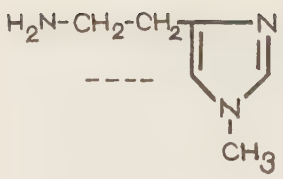
XIII



XII

Beide müssten sich also im Bereich der Freisetzung des dritten Protons stark verschieden verhalten.

2) Die "ternäre" Polymerstruktur X halten wir für unwahrscheinlich, da in diesem Fall ein Imidazol durch ein Amin am Metall verdrängt werden müsste. Da jedoch Amin und Imidazol praktisch gleiche Stabilitäten mit Cu(I) haben, ist nicht zu erwarten, dass durch



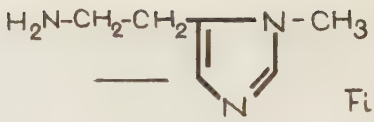
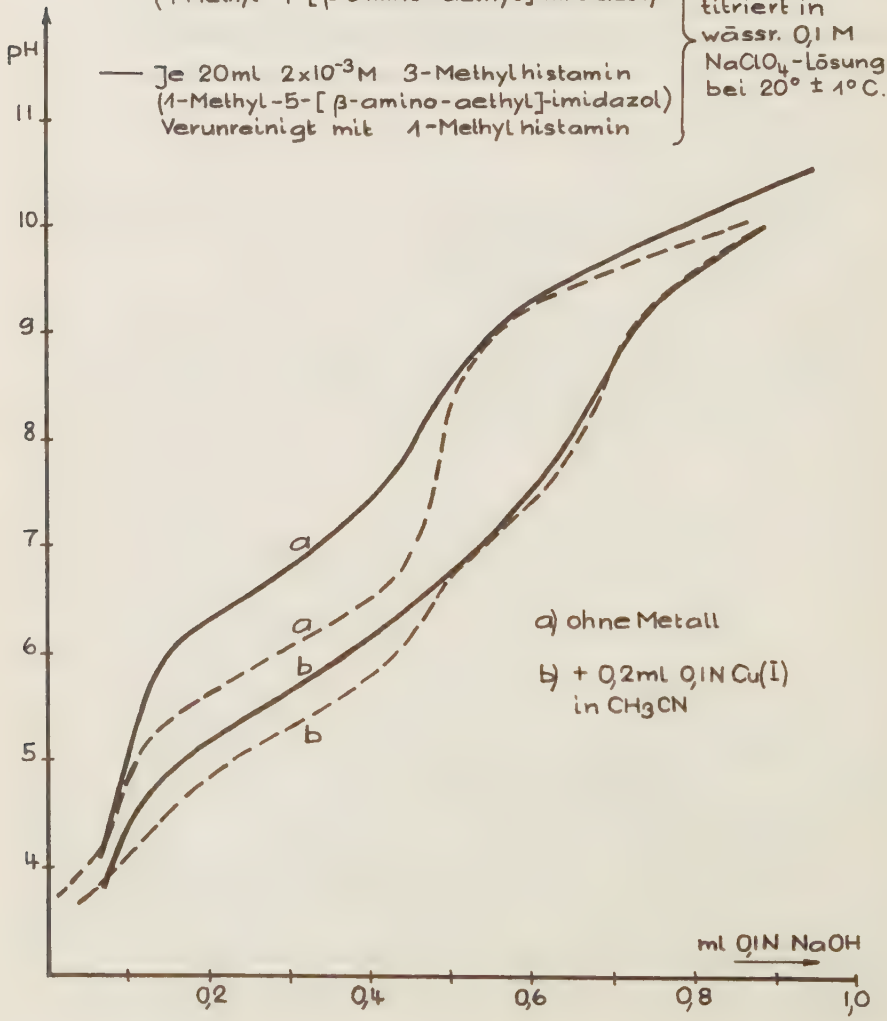


Fig. 5

--- Je 20 ml 2×10^{-3} M 1-Methylhistamin (1-Methyl-4-[β-amino-aethyl]-imidazol)

—— Je 20 ml 2×10^{-3} M 3-Methylhistamin (1-Methyl-5-[β-amino-aethyl]-imidazol) Verunreinigt mit 1-Methylhistamin

titriert in wässr. 0,1 M $NaClO_4$-Lösung bei 20° ± 1° C.



ternäre Komplexbildung im Sinne der Struktur X der pK-Wert der Aminogruppe des Histamins wesentlich erniedrigt wird.

3) Die Polymerstruktur XI kann nur im Fall des unsubstituierten Histamins auftreten. Auffallend ist nun, dass nur bei diesem Histamin der beim freien Imidazol (siehe oben) beobachtete Niederschlag auftritt. Wir schliessen daraus und aus der beim Histamin freiwerdenden Protonenzahl von mehr als drei, dass sich der unlösliche, neutrale Polymerkomplex (Struktur XI in der deprotonierten Form)tatsächlich bildet und im Gleichgewicht steht mit dem

4) mononuklearen Komplex der Struktur IX, dessen Vorkommen im Falle aller Histamine ab pH 5 auf Grund der Titrationsresultate zu fordern ist.

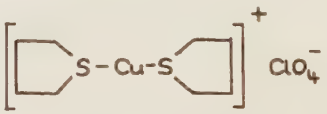
3.3. Ueber die Koordinationschemie des einwertigen Kupfers mit schwefelhaltigen Liganden

Die von Hemmerich ausgeführten Titrationen [28] lassen erkennen, dass prinzipiell drei Gruppen von Cu-S-Wechselwirkungen zu unterscheiden sind:

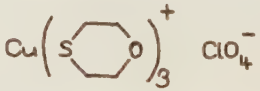
1) Cu^{I} + Mercaptid: Diese Wechselwirkung ist so stark, dass das Mercaptid in jedem Fall zwei Cu koordiniert. Die Bildung solcher $CuSCuSCuS$-Ketten drängt jede andere Komplexbildung zurück, sie tritt selbst noch in 50%igem wässrigem Acetonitril ein - ein Medium, welches alle schwächeren Liganden substituiert. Der Schwefel hat somit im Kontakt mit Cu^{I} stets die Koordinationszahl III.

2) Cu^{I} + digonaler Schwefel: Auch hier ist die Cu-Affinität noch hoch genug, um dem Schwefel die Koordinationszahl drei zu geben. Das Kupfer seinerseits kann zwei bis drei R_2S koordinieren, wie die von uns synthetisierten Thioätherkomplexe zeigen:

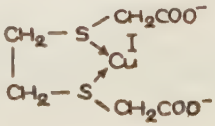
a) $Cu(Thiophan)_2ClO_4$

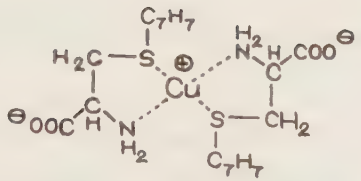


b) $Cu(Thioxan)_3ClO_4$



Im Falle zweizähniger Thioäther findet man einen monomeren 1:1-Komplex, wie James und Williams [24] an dem Beispiel der Aethylenbisthioglykollsäure zeigen konnten:





Ist jedoch die zweite Koordinationsstelle des Thioätherliganden eine Aminogruppe, so findet man normale 2:1-Chelate [28].

Dies folgt aus den Titrationen von Methionin und S-Benzyl-cystein, welche den charakteristischen Abfall der Stabilität beim Uebergang vom 5-Ring zum 6-Ringchelat zeigen sowie den charakteristischen Chelateffekt, wenn RS----NH_2 mit RNH_2 einerseits und R_2S andererseits verglichen wird [28].

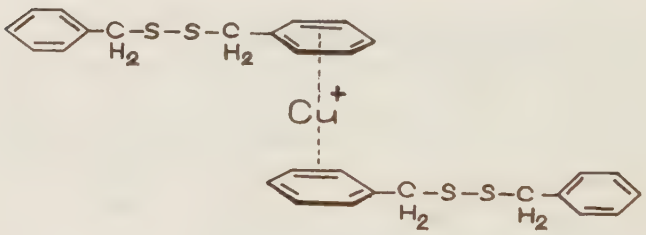
3) Cu I und Disulfid (mononuclear): RSSR ist der Prototyp eines nicht-unschuldigen Liganden. Die Länge und Stärke der SS-Bindung hängt von der Anzahl der daran teilhabenden Elektronen ab. RSSR kann noch ein Elektron aufnehmen in einem relativ energiearmen antibindenden Orbital, dessen Energie durch die Koordination mit Cu weiter gesenkt werden kann [29]. Dies führt zur Valenzmesomerie:

Uns gelang die Darstellung folgender Cu(I) einfacher aliphatischer Disulfid-Cu(I)-Komplexe als farblose Festkörper: Bis-(diäthyldisulfid)-kupfer(I)ClO_4, Bis-(dimethyldisulfid)-kupfer(I)-perchlorat. Eine Koordination der SS-Bindung mit dem Metall konnte durch UV (Tabelle4)(Fig. 6,7), IR Tabelle5(Figur 8,9) und NMR-Messungen (Tabelle6)bewiesen werden.

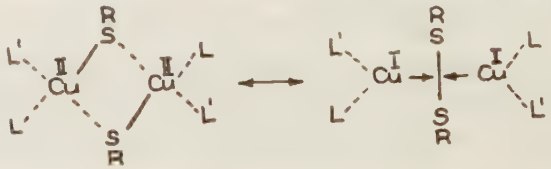
Im UV zeigen die Disulfide bei der Komplexbildung mit Kupfer eine Extinktionserhöhung um ca. 0,3 - 0,5 logarithmischen Einheiten. Die SS-Streckschwingung wird in allen aliphatischen Disulfidkomplexen gefunden,

ist jedoch zu niederen Wellenzahlen verschoben, was durch die teilweise Besetzung eines σ^* Orbitals in diesen Komplexen verständlich wird.

Eine Ausnahme bildet das Dibenzyldisulfid, das durch Cu(I)-komplexierung keine Erhöhung, sondern eine Erniedrigung der Absorption im UV zeigt und ebensowenig eine Verschiebung der SS-Streckschwingung im IR zeigt (vgl. Tabelle 5a). Da auch im NMR-Spektrum die Phenylprotonen aufspalten, vermuten wir eine Koordination der Benzolringe. Aus Analogie zu dem Silber-Benzol-Komplex [30] schlagen wir folgende Strukturen vor: (Das erste Beipiel eines kristallisierten Cu^+-Aromat-Komplexes)



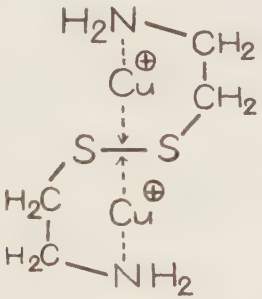
4) Cu(I) und Disulfide (binuclear): Disulfide mit je einer weiteren Koordinationsstelle in β und β'-Stellung bilden tiefgefärbte binucleare "Cluster", bei denen eine vollkommene Symmetrie der Grenzstrukturen erreicht wird.



Die Geometrie eines solchen Komplexes wird entscheidend durch die "auxiliären" Hilfsliganden L, L' mitbestimmt. Wir

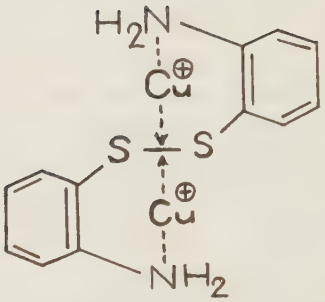
haben in früheren Arbeiten [28] gezeigt, dass Cu^{I} bei der Umsetzung mit Glycin nach Freisetzung des 2. Ligandprotons (vom Ligandkation aus gezählt) momentan disproportioniert, wegen der hohen $Cu^{(II)}$-Spezifität des 5-Ring-Glycinats (analog zum Mechanismus der Disproportionierung beim Aethylendiamin [28]). Bei dieser Disproportionierung muss ein Elektron "ausgestossen" werden, da der Glycinatligand dafür nicht aufnahmebereit ist.

Anders bei den Disulfiden: Hier kann das "überzählige" Elektron in den antibindenden Ligandorbitalen lokalisiert werden, wobei diese zugleich mit freien Metallorbitalen kombinieren. Daher finden wir beim Cystamin wie bei der Dithiodiglykolsäure Cluster des Typs



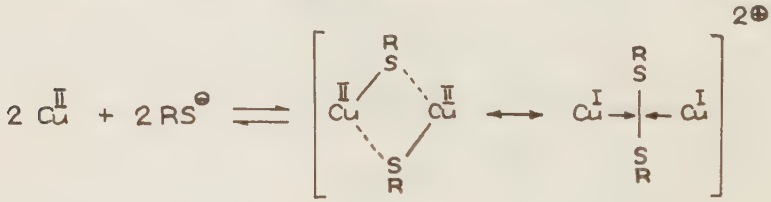
von tief violetter Farbe. ESR-Messungen von Beinert et al. [31] zeigen, dass hier kein normales, ESR-aktives Cu^{II} vorliegt - zugleich jedoch geben Suszeptibilitätsmessungen von Ehrenberg, Gould und Hemmerich ein ungepaartes Elektron pro Cu [32]. Die Struktur dieses Clusters scheint somit die eines binuclearen Cu^{II}-Mercaptids zu sein.

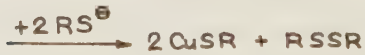
Uns gelang erstmals die Herstellung eines Festkörpers dieser Struktur: ó,ó'-Diaminodiphenyldisulfid-bis-kupfer(I)-diperchlorat



Dieser Komplex konnte durch UV (Figur 9),IR und Elementaranalyse chrakterisiert werden.

Wir vermuten, dass solche Mercaptide die ersten Intermedärprodukte jeder Cu^{II}-Mercaptidreaktion sind, und dass das gebildete Cluster dann in Richtung Disulfid + Cu^{I} zerfällt, solange freie Cu^{I}-stabilisierende Liganden in der Lösung vorhanden sind, z.B. RS^{-}-Ueberschuss:





Solche Mercaptid-Cluster könnten in Aktivzentren von Kupferproteinen vorliegen und sowohl deren Tieffarbigkeit wie deren Redox- und ESR-Eigenschaften erklären.

Es war ein Ziel dieser Arbeit, welches nicht erreicht wurde, dem Röntgenographen (Prof. Dr. Freeman, Sydney) Einkristalle eines solchen Komplexclusters zur Verfügung zu stellen, um deren Geometrie präzis auszuarbeiten. Leider ist uns keine Kristallisation eines Repräsentanten dieses Kom-

plextyps geglückt. Dies ist auf folgende Umstände zurückzuführen:

1) Alle diese Komplexe sind eminent autoxidabel.

2) Diese Komplexe sind, sofern sie neutral sind, extrem schwerlöslich, sofern sie geladen sind (Wahl von X, Y!) extrem schwer fällbar aus wässriger Lösung. An röntgenographisch auswertbaren Cu-S-Komplexen haben wir die folgenden gefunden: Bis-thiophan-kupfer(I)-perchlorat, Tris-thioxan-kupfer(I)-perchlorat.

Das System $Cu(I)CH_3SSCH_3$ wurde von uns im NMR vermessen (Tabelle 6). Wir haben dabei folgende Ergebnisse gefunden. Der Komplex $Cu(CH_3SSCH_3)_2\ ClO_4$ zeigt eine Verschiebung der Methylprotonen um 0,45 ppm zu niedrigerem Feld gegenüber dem freien Dimethyldisulfid. Durch Zugabe von freiem Dimethyldisulfid wird nur eine Bande gefunden, deren Chemical shift bei Werten zwischen dem des komplexgebundenen Dimethyldisulfids und dem des freien DMDS liegt. Mit Ag^+ werden im Prinzip gleiche Resultate mit geringerer Verschiebung gefunden. Zn(II) zeigt keine nennenswerte Verschiebung, Mn gibt starke Verbreiterung und eine paramagnetische Verschiebung um ca 0,21 ppm zu niedrigerem Feld.

Aus diesen Daten geht hervor, dass R_2S und R_2S_2 primär analog gebaute trigonale Cu-Komplexe bilden: Dies folgt aus der Tatsache, dass

1) die Cu-S-Bindung sehr schnell geschlossen und gelöst wird: Im NMR ist bei RSSR-Ueberschuss nur eine CH_3-Bande sichtbar, deren chemical shift von dem des freien SCH_3 umgekehrt proportional zur Cu-Konzentration abweicht.

2) Ein stabiler, unsymmetrischer Komplex $RS\overset{Cu}{\underset{SR}{}}$ ist nicht nachweisbar bei stöchiometrischem Metall-Ligandverhältnis, da auch in diesem Fall nur ein CH_3-Signal gefunden wird. Dieses

Signal wird durch alle paramagnetischen Ionen gleichmässig verbreitert, nicht etwa durch Cu^{II} stärker als durch Mn^{II}, woraus folgt, dass ein Valenzabtausch im System nicht mit einer der Apparatefrequenz vergleichbaren Schnelligkeit stattfindet. Dasselbe folgt auch aus den IR-Daten, welche auf eine erhöhte Asymmetrie des Komplexes im Vergleich zum freien Liganden schliessen lassen. (Die S-S-Streckschwingung wird "IR-erlaubter" (vgl. Figur 8+9).)

Es kann aufgrund dieser Daten nicht ausgeschlossen werden, dass eine symmetrische Struktur $Cu\begin{smallmatrix}S\\S\end{smallmatrix}$ im Falle einzähniger Liganden existiert, es wird jedoch unwahrscheinlich angesichts der Möglichkeit, den Einfluss des 5-Ringchelats im Sinne einer Symmetrisierung zu deuten, zumal die Aktivierungsenergie zwischen den Strukturen $Cu\begin{smallmatrix}S\\S\end{smallmatrix}$ und $\begin{smallmatrix}\\Cu\end{smallmatrix}\begin{smallmatrix}S\\S\end{smallmatrix}$, wie man sieht, sehr gering ist.

Diese Probleme konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit nur angeschnitten werden. Es zeigt sich jedenfalls, dass mit den Substitionsreaktionen am $Cu\text{-}NCCH_3$ aus der Stufe des einwertigen Kupfers ein neuer Zugang zu dieser Chemie gefunden wurde.

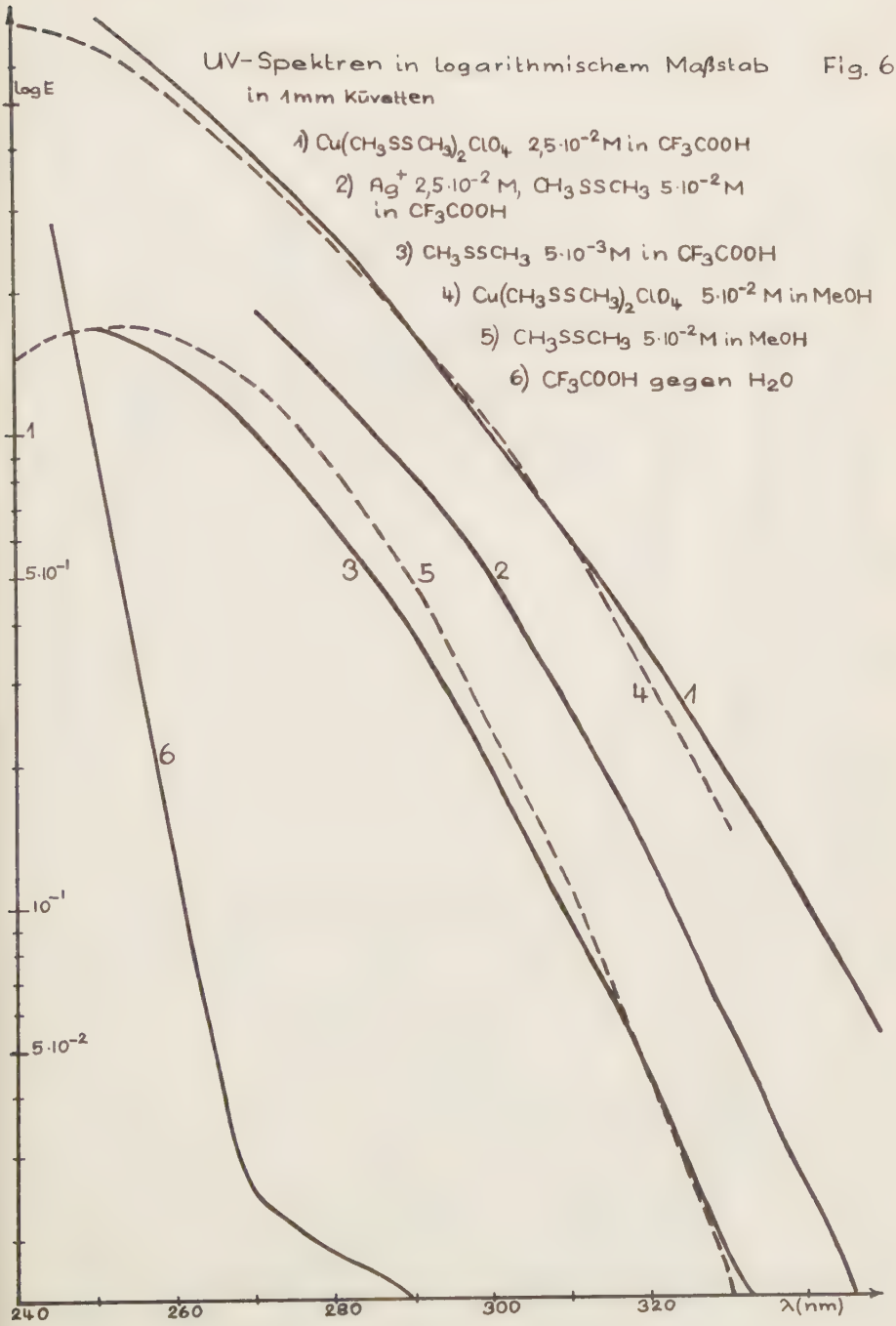
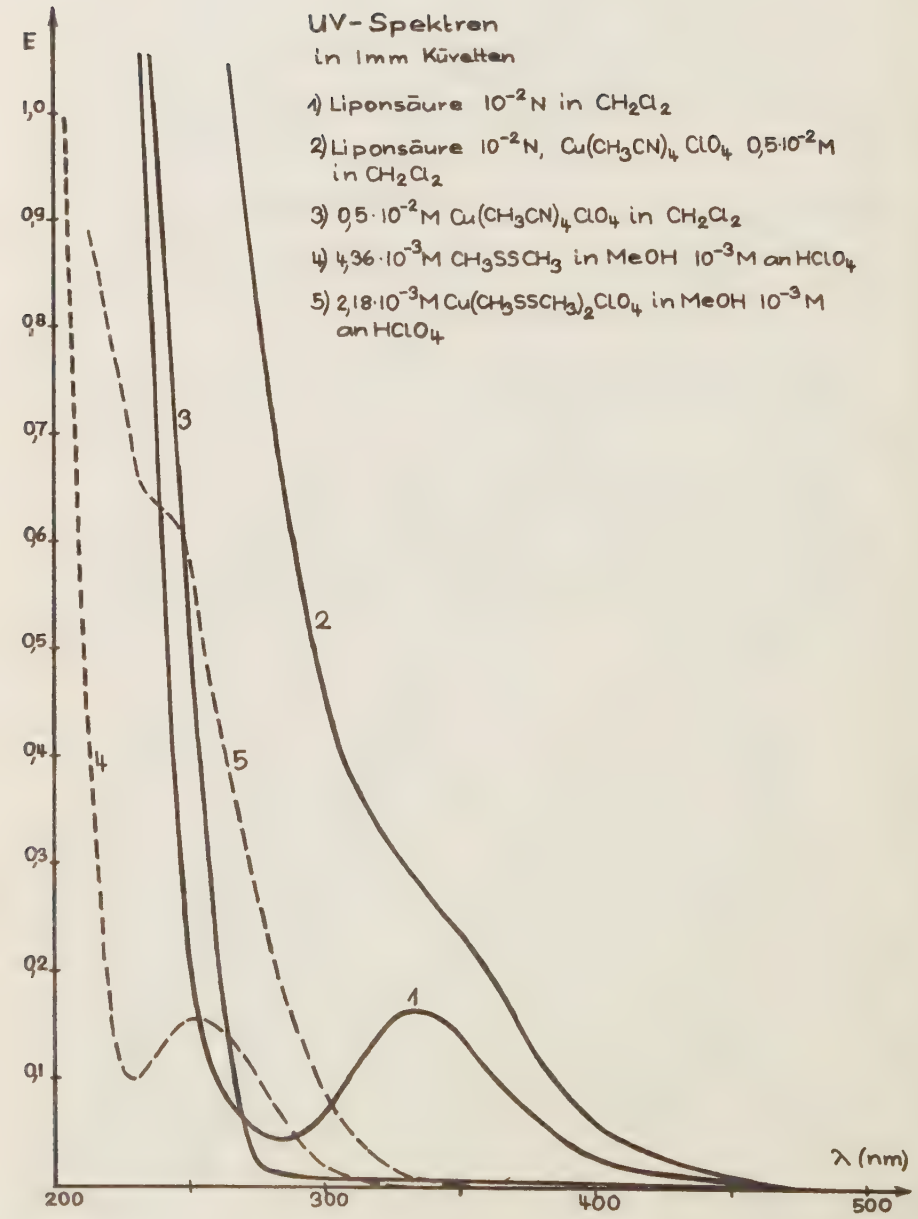
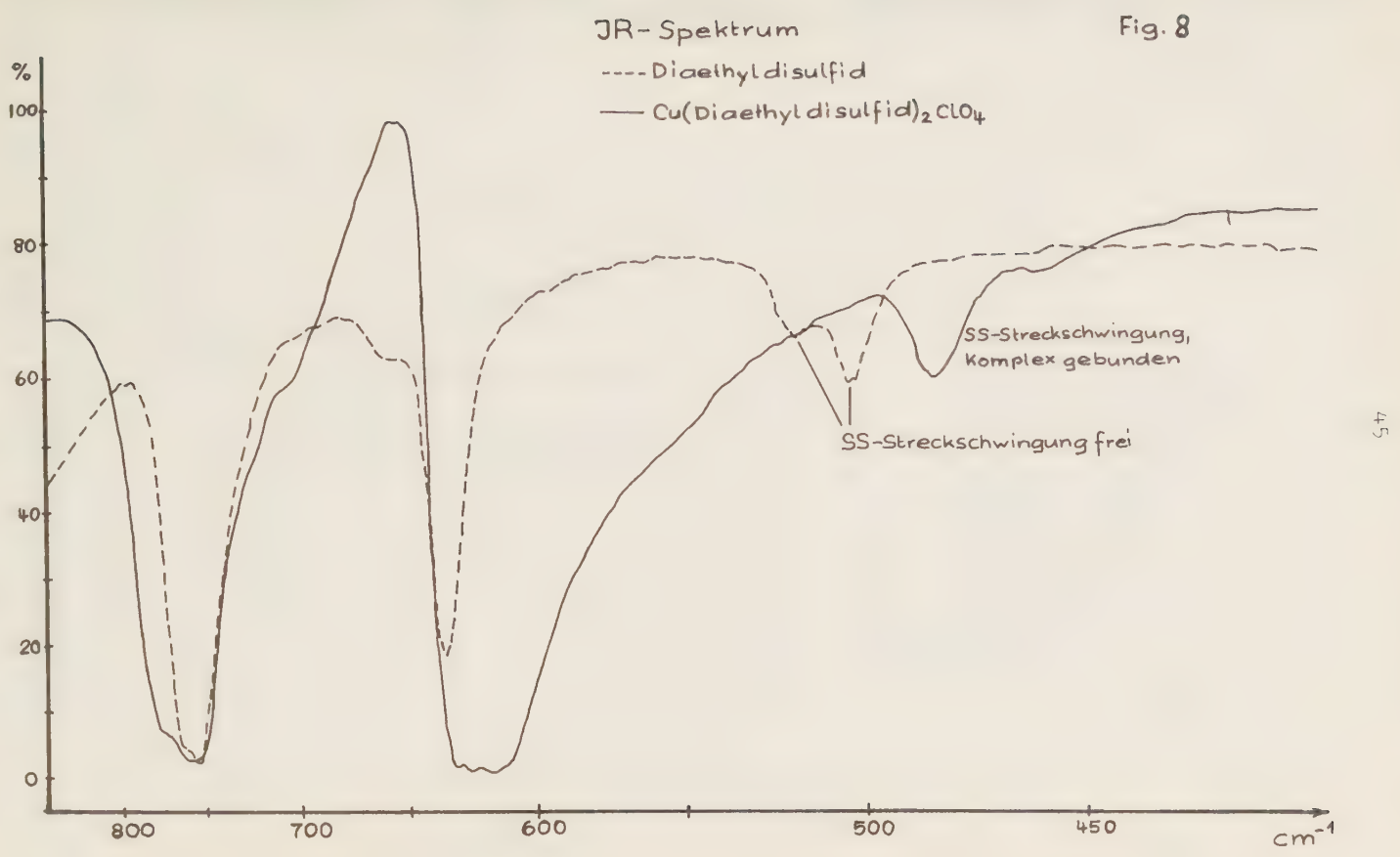

UV-Spektren in logarithmischem Maßstab
in 1mm Küvetten
Fig. 6
1) $Cu(CH_3SSCH_3)_2ClO_4$ $2{,}5\cdot10^{-2}$ M in CF_3COOH
2) Ag^+ $2{,}5\cdot10^{-2}$ M, CH_3SSCH_3 $5\cdot10^{-2}$ M in CF_3COOH
3) CH_3SSCH_3 $5\cdot10^{-3}$ M in CF_3COOH
4) $Cu(CH_3SSCH_3)_2ClO_4$ $5\cdot10^{-2}$ M in MeOH
5) CH_3SSCH_3 $5\cdot10^{-2}$ M in MeOH
6) CF_3COOH gegen H_2O
logE
1
$5\cdot10^{-1}$
10^{-1}
$5\cdot10^{-2}$
240
260
280
300
320
λ(nm)

Fig. 7


UV-Spektren
in 1mm Küvetten
1) Liponsäure 10^{-2}N in CH_2Cl_2
2) Liponsäure 10^{-2}N, $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ $0{,}5\cdot10^{-2}$M in CH_2Cl_2
3) $0{,}5\cdot10^{-2}$M $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ in CH_2Cl_2
4) $4{,}36\cdot10^{-3}$M CH_3SSCH_3 in MeOH 10^{-3}M an $HClO_4$
5) $2{,}18\cdot10^{-3}$M $Cu(CH_3SSCH_3)_2ClO_4$ in MeOH 10^{-3}M an $HClO_4$
E
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
200
300
400
500
λ (nm)
1
2
3
4
5


JR-Spektrum
Fig. 8
---- Diaethyldisulfid
—— Cu(Diaethyldisulfid)$_2$ClO$_4$
%
100
80
60
40
20
0
800
700
600
500
450
cm^{-1}
SS-Streckschwingung, Komplex gebunden
SS-Streckschwingung frei

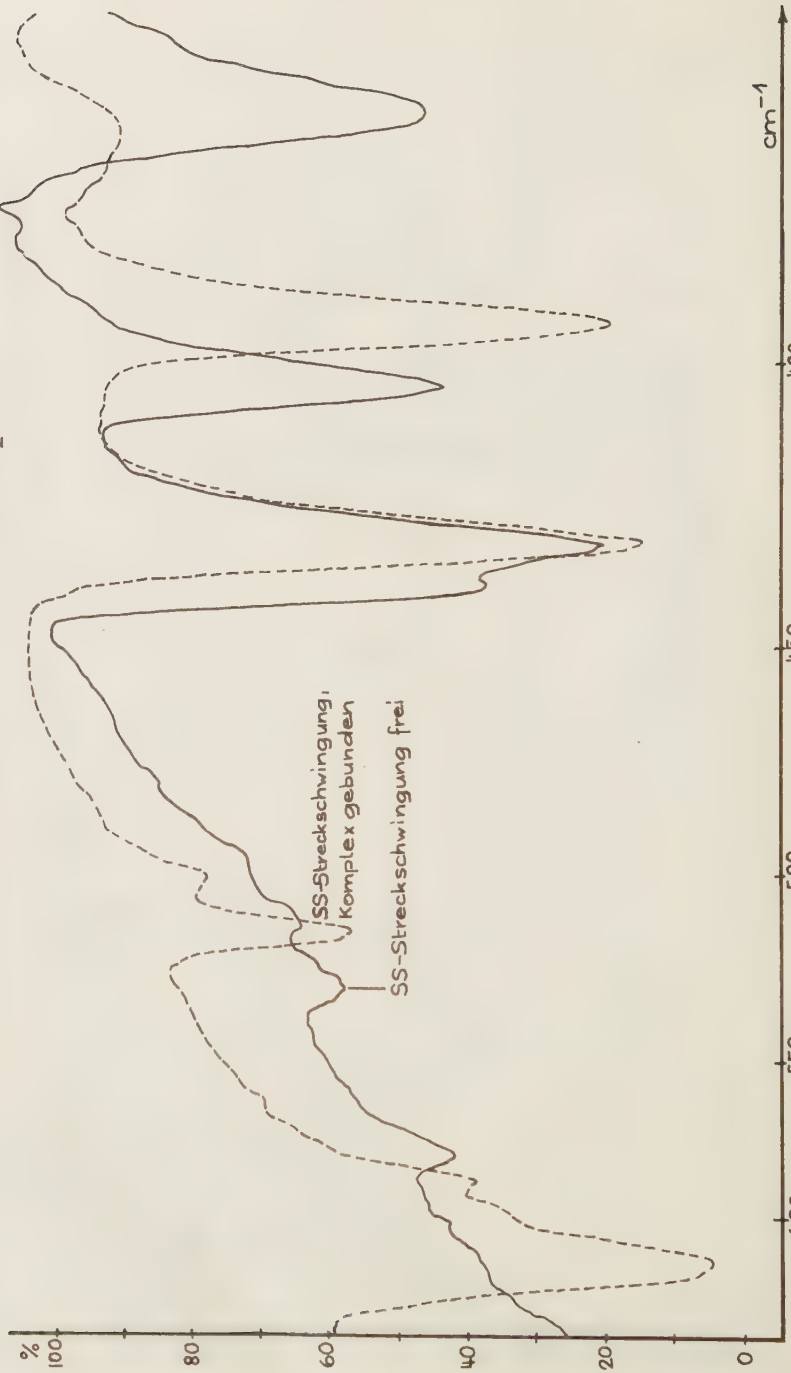

IR-Spektrum
— Bisbenzthiazolyl-22'-disulfid
--- Cu(Bisbenzthiazolyl-22'-disulfid)$_2$ ClO_4
SS-Streckschwingung, Komplex gebunden
SS-Streckschwingung frei
%
100
80
60
40
20
0
600
550
500
450
400
cm^{-1}

Fig. 9

Fig. 10

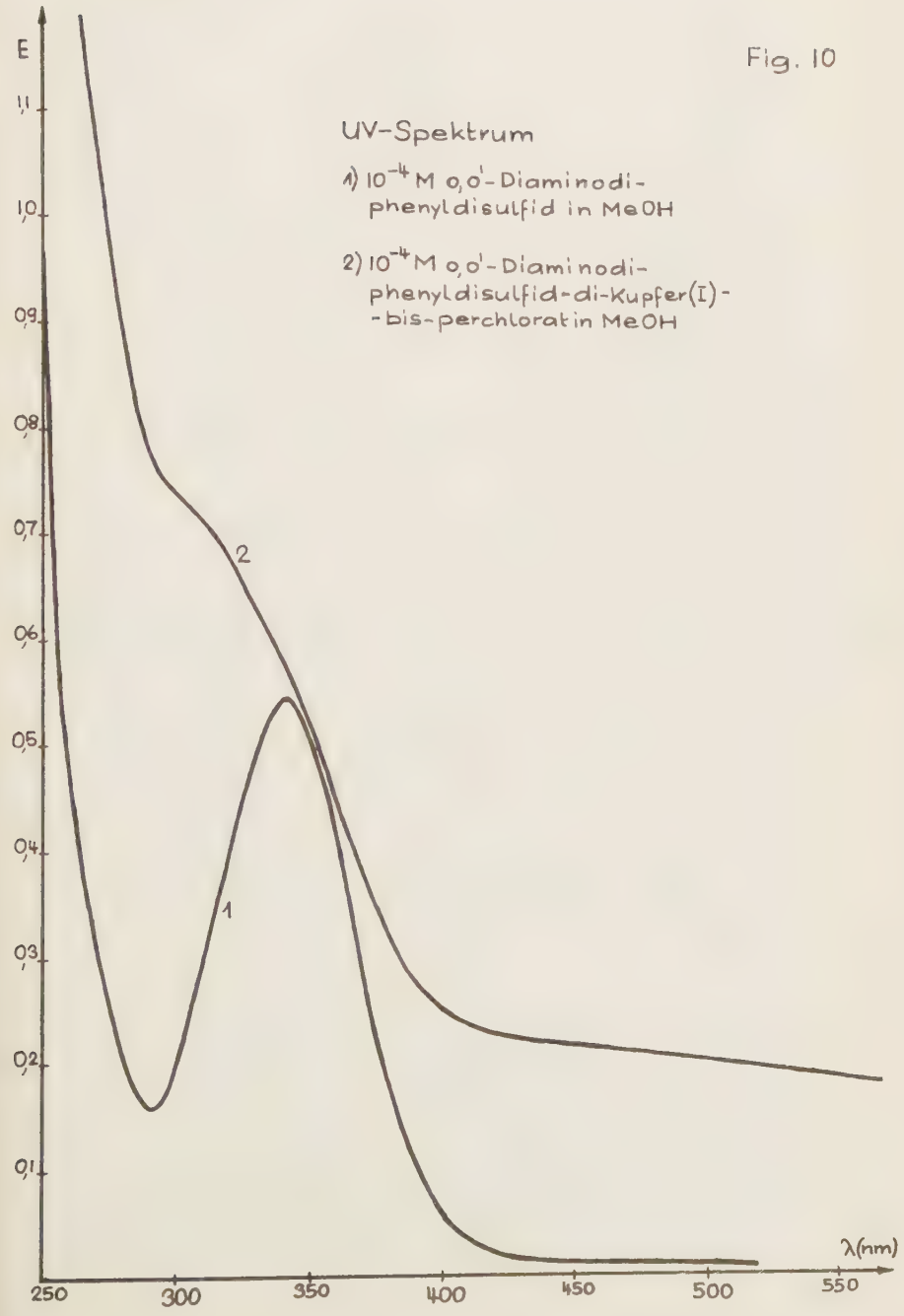

UV-Spektrum
1) 10^{-4} M o,o'-Diaminodi-phenyldisulfid in MeOH
2) 10^{-4} M o,o'-Diaminodi-phenyldisulfid-di-Kupfer(I)--bis-perchlorat in MeOH
E
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
2
1
λ(nm)
250
300
350
400
450
500
550

Tabelle 4

UV - MESSUNGEN

Substanz	log Ligand	λ in nm	Lösungsmittel	log SS Komplex	Differenz log Ligand -log SS Komplex	Bemerkungen
CH_3SSCH_3	2,53	253	MeOH	3,09	+0,56	
	2,53	253	CF_3COOH	3,19	+0,66	
	2,53 [33]	253	MeOH			
Diaethyl-disulfid	2,70	250	CH_2Cl_2	3,23	+0,53	
	2,64 [34]	250	Cyclohexan			
Dibenzyl-disulfid	3,76	250*)	Dioxan	3,53	-0,19	keine SS-Koordination, vergl. IR und NMR
	3,51	250*)	CH_2Cl_2	2,67	-0,84	
	2,50 [33]	250*)	MeOH			
	3,33 [35]	250*)	EtOH			
Liponsäure	2,20	333	CH_2Cl_2	2,46	+0,26	
	2,22 [29]	333	?			
	2,11 [36]	333	MeOH			
Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid	4,35	270	CH_2Cl_2	3,99	-0,36	Komplex zeigt bei 316 nm Maximum mit $\log^{SS}_{Komplex}$

*) zeigt weder in freier noch in komplexierter Form ein Maximum

Tabelle 5a

IR - SPEKTREN

Verbindung	Aufnahmetechnik	Banden die -S-S-Streckschwingungen zugeordnet werden können (in cm^{-1}) [37]
Dibenzyldisulfid	KBr	561 mittel 501 schwach 464 mittel
$Cu(L)_2ClO_4$	KBr	561 mittel 501 schwach 464 mittel
		Bemerkungen: Keinerlei Verschiebung der Banden: Cu koordiniert am Benzol nicht am S, vgl. auch UV und NMR
Bis-benzthiazolyl-		
2,2'-disulfid	KBr	527 sehr schwach 519 sehr schwach 580 schwach
$Cu(L)_2ClO_4$	KBr	515 mittel 500 schwach
		Bemerkungen: Die S-S-Frequenz wird um 12 cm^{-1} (527) und 13 cm^{-1} (513) zu niederen Wellenzahlen verschoben, beide Banden werden durch die Komplexbildung (Symmetrie-Erniedrigung) intensiver. Die schwache Bande bei 580 cm^{-1} wird wahrscheinlich in der breiten ClO_4^--Bande überdeckt, siehe Fig. 9

Tabelle 5b

IR - SPEKTREN

Verbindung	Aufnahmetechnik	Banden, die -S-S-Streckschwingungen zugeordnet werden können in cm^{-1} [37]
Dipropyldisulfid	flüssig, Spacer 0,22 mm	506 mittel 512 mittel 625 stark
$Cu(L)_2BF_4$	flüssig, Spacer 0,22 mm	612 breit mittel 572 stark übrige Banden durch BF_4^- - Absorption überdeckt
Diäthyldisulfid	flüssig Spacer 0,22 mm	505 mittel 519 schwach 635 stark
$Cu(L)_2ClO_4$	KBr	485 mittel Bande bei 625 cm^{-1} durch ClO_4^--Absorpt. überdeckt
Diäthyldisulfid [38]	flüssig	507 mittel 525 schwach 640 stark Alle drei Banden werden der -S-S-"stretch"-Schwingung zugeordnet. Die Schwingung bei 525 cm^{-1} wird einem weniger stabilen Rotatationsisomeren zugeordnet, welches im Festkörper nicht auftritt.
Dimethyldisulfid		
$Cu(L)_2ClO_4$	KBr	480 mittel

Tabelle 6a

KERNRESONANZMESSUNGEN

Substanz	Chemical shift in ppm	Halbwertsbreite in ppm	Metall:Ligand Verhältnis	Bemerkungen
CH_3SSCH_3	2,45	0,01 - 0,02	-	
CH_3SSCH_3	2,41[a)]	0,01 - 0,02	-	
CH_3SSCH_3	2,90	0,01 - 0,02	1:2	
CH_3SSCH_3 + Cu(I)	2,67	0,01 - 0,02	1:4,4	
CH_3SSCH_3 + Ag(I)	2,67	0,01 - 0,02	1:4	
CH_3SSCH_3 + Ag(I)	2,77	0,01 - 0,02	1:2	
CH_3SSCH_3 + Mn(II)	2,62	0,66	1:2	Infolge sehr breiter Bande ch. sh. ± 0,02
CH_3SSCH_3 + Zn(II)	2,47	0,01 - 0,02	1:2	
CH_3SSCH_3 + Cu(I) CH_3SSCH_3 + Cu(II)	2,99	0,56	1:2 CH_3SSCH_3:Cu(I) + 10% Cu(II)/Cu(I)	
CH_3SSCH_3 + Cu(I) CH_3SSCH_3 + Cu(II)		0,077	1:2 CH_3SSCH_3:Cu(I) + 1,5% Cu(II)/Cu(I)	

Tabelle 6b

KERNRESONANZMESSUNGEN

Substanz	Chem. shift in ppm	Halbwertsbreite in ppm	Metall:Ligand Verhältnis	
CH_3SSCH_3 + Cu(I) CH_3SSCH_3 + Mn(II)		0,083 ±	1:2 CH_3SSCH_3:Cu(I) + 1,5% Mn(II)/Cu(I)	
Dibenzyldisulfid	3,65[a)]	0,01 - 0,02	-	Methylenprotonen
	7,31[a)]	0,01 - 0,02	-	Phenylprotonen
Dibenzyldisulfid + Cu(I)	3,69[a)]	0,01 - 0.02	1:2	Methylenprotonen
	7,48[a)]	0,01 - 0,02		Phenylprotonen
	7,40[a)]	0,01 - 0,02		
	7,35[a)]	0,01 - 0,02		

Alle NMR-Spektren wurden in Trifluoressigsäure aufgenommen, sofern nicht anders angegeben:

a) $CDCl_3$ als Lösungsmittel

Alle Liganden wurden in 0,1M Konzentration aufgenommen

3.4. Kupfer-Carboxylatkomplex gemischter Wertigkeit

Echte Mischvalenzkomplexe (vgl. 1.5.) sind im Fall des Kupfers in zwei verschiedenen Systemen beobachtet worden: Cu(I), Cu(II), Cl^-, H_2O, H_3O^+ und Cu(I), Cu(II), Br^-, H_2O, H_3O^+ [16][39].

Signifikante und zur Auswertung einzig benutzte physikalische Eigenschaft dieser Mischvalenzkomplexe ist eine Absorption im Bereich von 400 nm bis 600 nm, die nicht aus der Absorption der Komponenten erklärt werden kann. Quantitative Untersuchungen wurden nur im Falle des Chlorides als Komplexbildner durchgeführt [16][15]. McDonnel und Davidson schlagen die folgende Struktur für den Mischvalenzkomplex in 0,2 - 0,8 n HCl vor.

$$Cl - Cu(I) - Cl - Cu(II) - Cl$$

Williams untersuchte den Mischvalenzkomplex des Systems

$$(Cu^{II}Cl_3^-)_1^{3-}\ (Cu^{I}Cl_4)_1^{3-}\ (Co(NH_3)_6)_2^{3+}$$

Im Folgenden beziehen wir uns auf die Arbeit von McDonnel, da die Angaben von Williams unvollständig sind. Diese Mischvalenzkomplexe können aus folgenden Gründen schwer quantitativ erfasst werden:

1) Extreme Sauerstoffempfindlichkeit
2) Inhomogenes System (unlösliches Cu(I)Cl)
3) Valenzunspezifische Liganden

(Da die Liganden in den Ausgangskomponenten nicht valenzspezifisch und ausserdem identisch mit den Liganden des Mischvalenzkomplexes sind, ergibt sich eine Vielzahl im dynamischen Gleichgewicht stehender Partikel. Es muss mindestens mit den folgenden Spezies gerechnet werden: Cu(I)Cl fest, $Cu(I)Cl_2^-$, $Cu(I)Cl_3^{2-}$, Cl^-, $Cu(II)Cl^+$, $Cu(II)Cl_2$, Cu^{2+} und dem wie auch immer gebauten Komplex gemischter Valenz. Weiter

folgt aus der Valenzunspezifität der Liganden, dass der Komplex schwer beobachtet werden kann, da die Eigenschaften des Mischvalenzkomplexes durch die Eigenschaften der in grossem Ueberschuss vorliegenden Komponenten weitgehend überlagert werden, sowohl in ESR- als auch in Elektronenspektren.)

Diese Mischvalenzkomplexe können nicht für Modellstudien zum Vergleich mit biologischen Systemen herangezogen werden: Sie treten nur in mineralsaurer Lösung auf und das Chlorid kommt als Ligand im physiologischen Milieu nicht in Betracht.

Ausgehend von dem System Cu$\begin{matrix} R \\ S \\ S \\ R \end{matrix}$Cu suchten wir nach einem Mischvalenzkomplex, in dem die Schwefelliganden durch unschuldige Liganden ersetzt sind. Er sollte ausserdem unter physiologischen Bedingungen gebildet werden können.

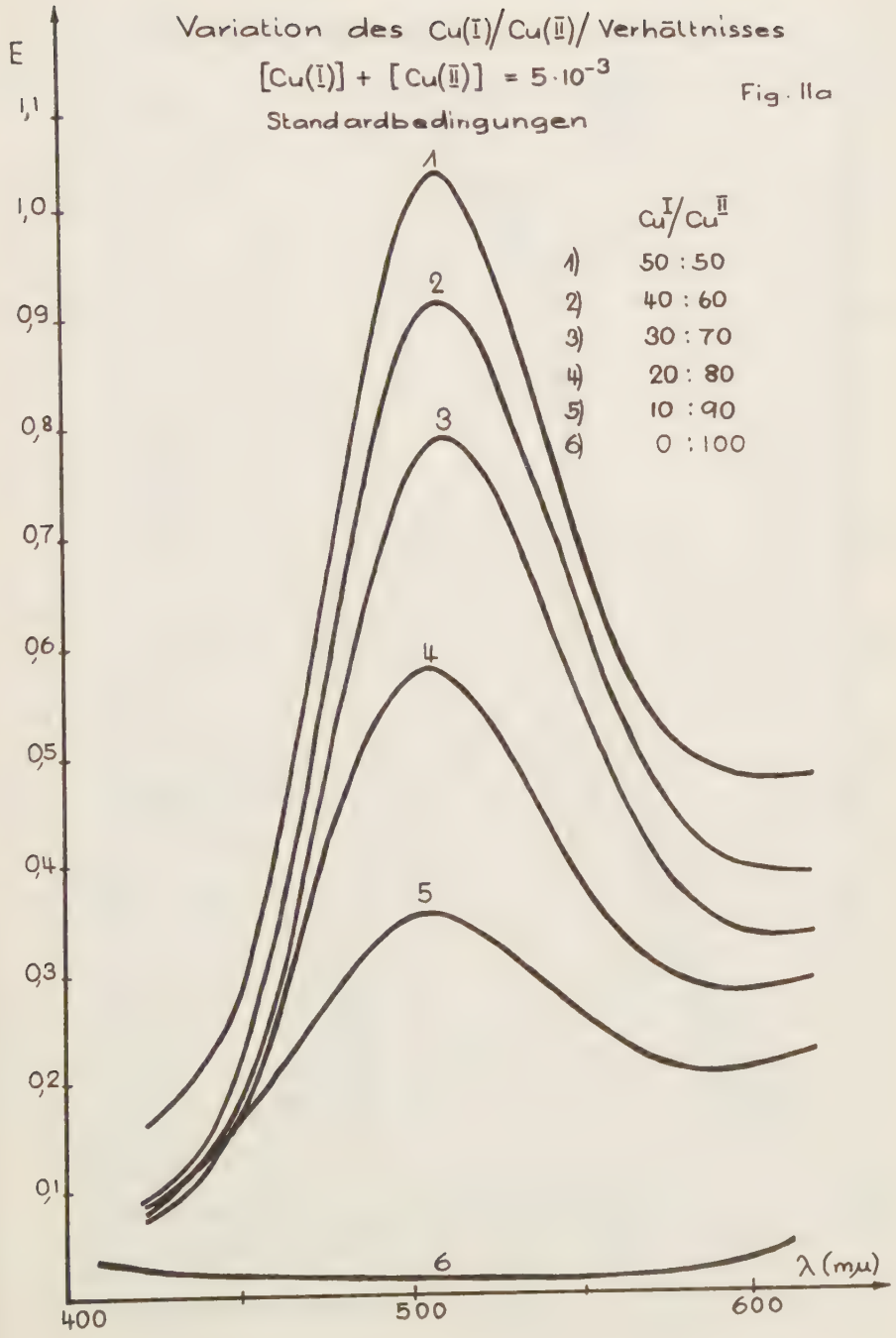
Durch Lösen der Festkörper Cu(II)$(H_2O)_6ClO_4$ und Cu(I) $(CH_3CN)_4ClO_4$ in acetatgepuffertem Methanol entsteht ein Mischvalenzkomplex von intensiver violetter Färbung (ε_{508} = 416).

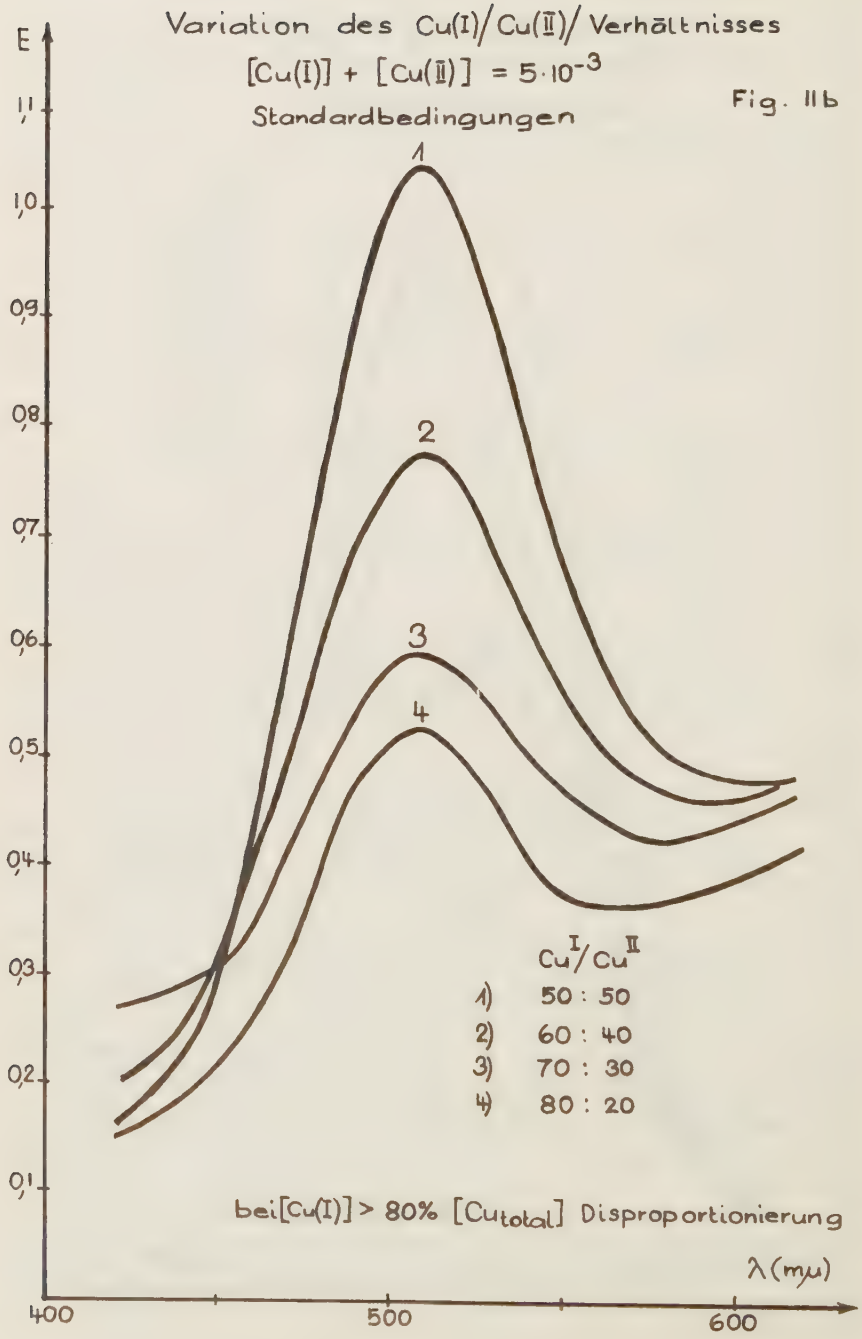
Durch kontinuierliche Variation der einzelnen Komponenten in stark verdünnter Lösung ($Cu_{tot} = 5 \cdot 10^{-3}$ M) unter praktisch absolutem Sauerstoffausschluss haben wir folgende Resultate gefunden:

1) Bei einem Cu(I) : Cu(II) = 1:1-Verhältnis erreicht die Extinktion bei 508 nm ein Maximum(Fig. 11a,b, Fig. 12)

2) Ebenso hat die Extinktion bei einem Cu_{total}:Acetat-Verhältnis von 1:1 ein Maximum. Bei höherem Acetatanteil fällt ein farbloser Niederschlag aus. Mithin geht die Extinktion zurück.

3) Variation der Brücken-Liganden:
Keine Mischvalenzkomplexbildung wurde bei ungesättigten wie


Variation des Cu(I)/Cu(II)/ Verhältnisses
[Cu(I)] + [Cu(II)] = 5·10⁻³
Standardbedingungen
Fig. IIa
E
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
Cu^I/Cu^II
1) 50 : 50
2) 40 : 60
3) 30 : 70
4) 20 : 80
5) 10 : 90
6) 0 : 100
1
2
3
4
5
6
λ (mμ)
400
500
600


Variation des Cu(I)/Cu(II)/ Verhältnisses
[Cu(I)] + [Cu(II)] = 5·10⁻³
Standardbedingungen
Fig. 11b
E
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
1
2
3
4
Cu^I/Cu^II
1) 50 : 50
2) 60 : 40
3) 70 : 30
4) 80 : 20
bei[Cu(I)] > 80% [Cu_total] Disproportionierung
λ(mμ)
400
500
600

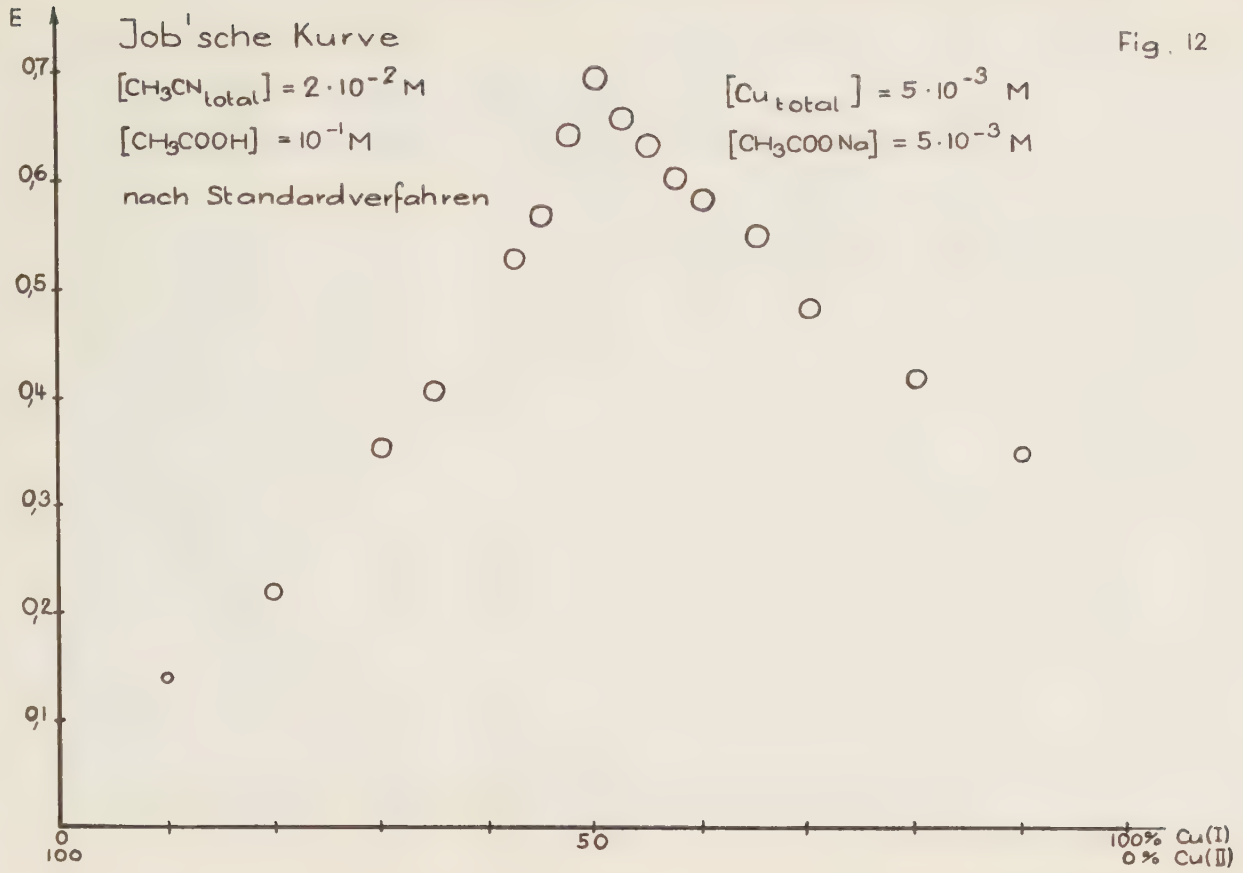

Job'sche Kurve
$[CH_3CN_{total}] = 2 \cdot 10^{-2}$ M
$[CH_3COOH] = 10^{-1}$ M
nach Standardverfahren
$[Cu_{total}] = 5 \cdot 10^{-3}$ M
$[CH_3COONa] = 5 \cdot 10^{-3}$ M
E
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
100
50
100% Cu(I)
0% Cu(II)

Fig. 12

gesättigten Dicarbonsäuren, Pyridin, Harnstoff und Thioharnstoff festgestellt. Mit Benzoat dagegen wird eine starke Mischvalenzkomplexbildung gefunden ($\varepsilon_{508} = 358$).

4) Die Extinktion ist Lösungsmittelabhängig. Die höchste Extinktion wird für Methanol gefunden. In der Reihe der Alkohole nimmt die Extinktion mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette (Abnahme der Dielektrizitätskonstante) ab. Andere Lösungsmittel (THF, Dioxan etc.), in denen die Cu(I)- und Cu(II)-Ausgangsverbindungen löslich waren, zeigten nur äusserst schwache Extinktionen: In H_2O kann der Mischvalenzkomplex nicht beobachtet werden.

5) Zusatz von freiem Acetonitril vermindert die Extinktion in starkem Masse (siehe Figur 13). Dieser Befund steht in Uebereinstimmung mit Resultaten von Manahan und Iwamoto [44] die in dem System Cu(I)/Cu(II) Cl^- keine Mischvalenzkomplexbildung feststellen konnten, wenn sie Acetonitril als Lösungsmittel verwendeten.

6) Zusatz von H_2O bewirkt keine Aenderung der Extiktion im Bereich von o - 30 Mol H_2O / Mol Cu(II).

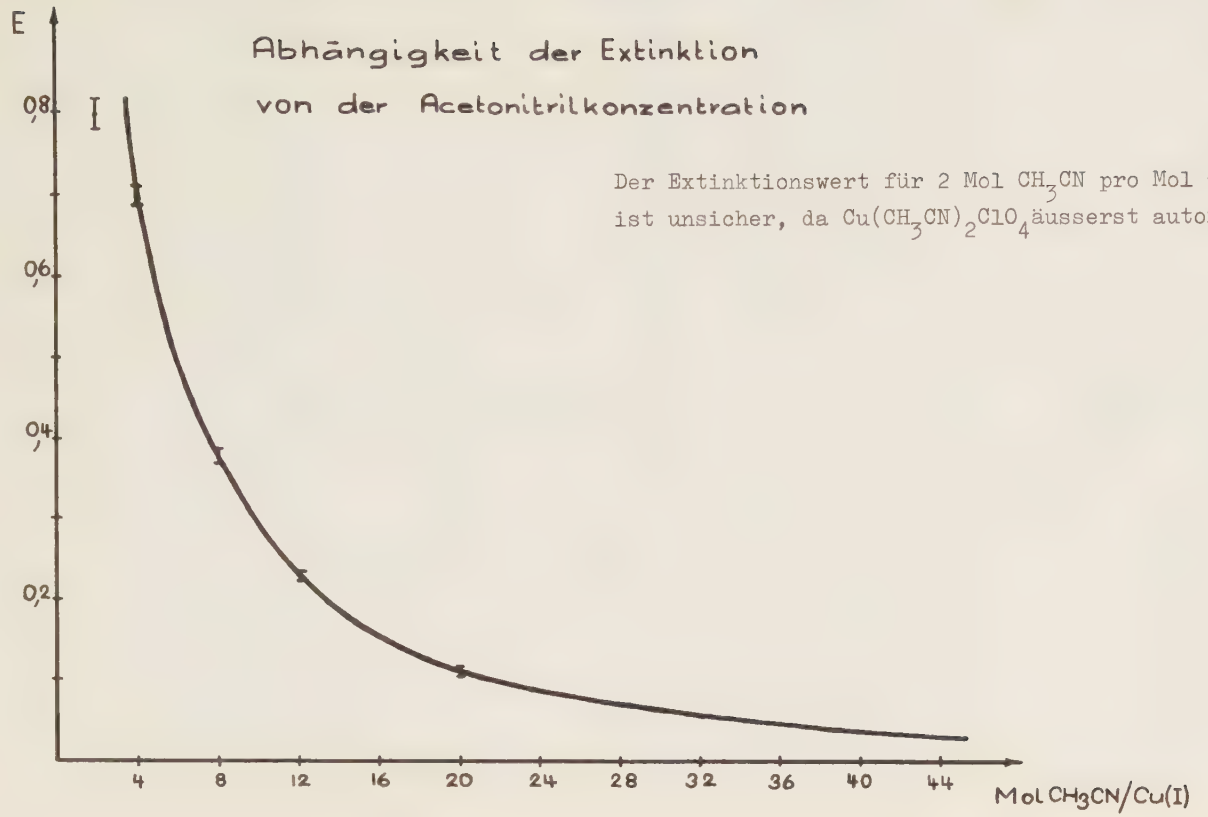
7) Aenderung der Essigsäure-Acetatkonzentration bewirkt keine Aenderung der Extinktion im Bereich von 0,015 - 0,05 M.

Aus diesen Ergebnissen ziehen wir folgende Schlussfolgerungen:

1) Starke Cu(I) oder Cu(II)-Komplexbildner verhindern die Ausbildung des Mischvalenzkomplexes.

2) Die thermodynamische Stabilität des Mischvalenzkomplexes liegt, wie aus der Form der Jobschen Kurve geschlossen werden muss, mindestens in der Grössenordnung der Stabilitäten seiner Komponenten. Aus dieser Stabilität wird sich erstmals die Möglichkeit ergeben, einen Kupfermischvalenzkomplex ESR-spektrophotometrisch zu untersuchen, was im Falle der bisher

Fig. 13

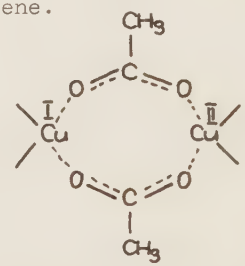


Der Extinktionswert für 2 Mol CH_3CN pro Mol Cu(I) ist unsicher, da $Cu(CH_3CN)_2ClO_4$ äusserst autoxydabel ist.

gefundenen Kupfermischvalenzkomplexe nicht gelang [40].

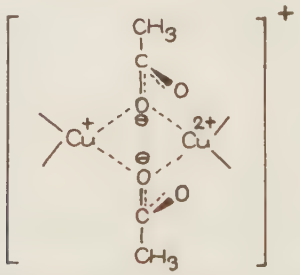
3) Folgende Strukturen stellen wir zur Auswahl

a) Cu(I) und Cu(II) werden durch zwei zweizähnige Carboxylationen verbrückt. Die Acetationen liegen mit den Kupferionen in einer Ebene.



Diese Struktur wäre ein Analogon zu dem Cu(II)-Acetatfestkörper $Cu_2(Acetat)_4 \cdot 2\ H_2O$. Doch im Unterschied zu diesem ist in unserem Beispiel eine d,d-Delta-Bindung unwahrscheinlich, da diese mit drei Elektronen besetzt werden müsste.

b) Die beiden Kupferionen werden durch zwei Acetationen koordiniert, die in der Ebene senkrecht zur Verbindungslinie der Metallionen liegen.



c) Die Acetationen koordinieren nur mit einem Sauerstoff und verbrücken die beiden Metallionen. Der Komplex wäre damit analog zu den von Hemmerich gefundenen $Cu^{S}_{S}Cu$-Clustern gebaut.

Bei allen postulierten Strukturen können im gegenwärtigen Zeitpunkt keine verbindlichen Angaben über die Besetzung der restlichen Koordinationsstellen gemacht werden. Durch ESR-Messungen soll entschieden werden, ob beide Metallionen identisch sind, d.h. das überzählige Elektron befindet sich in einem gemeinsamen MO oder ob das überzählige Elektron an einem der Metallionen lokalisiert ist. Im ersten Fall wäre für beide Metalle eine identische Koordinationssphäre zu erwarten, im zweiten Fall jedoch muss eine valenzspezifische Koordination gefordert werden, d.h. das Cu(I) wäre noch von CH_3CN, das Cu(II) noch von H_2O koordiniert.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeine Angaben

1) Die NMR - Spektren wurden im Spektrallabor des Institutes für Organische Chemie der Universität Basel von Herrn K.Aegerter mit einem Varian " A 60 " - Gerät aufgenommen. Verwendete Lösungsmittel: a) Deuterochloroform (Ciba Isotopen-Reinheit > 99 % Atom) b) Trifluoressigsäure (Fluka purum). Bei allen Messungen wurde die Ligandkonzentration 10^{-1} M gehalten, unabhängig davon, ob der Ligand in freier oder komplexgebundener Form vorlag. Der "chemical shift" σ wird in ppm angegeben. Er ist auf Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard ($\sigma = 0$) bezogen.

2) Die Elektronen-Spektren wurden zum Teil mit einem Beckmann DB- und zum Teil mit einem Cary 14 E- Spektrophotometer aufgenommen.

3) Die Molekülschwingungsspektren mit einem Beckmann IR 5 aufgenommen. Flüssigkeiten wurden zwischen Caesiumbromidplatten mit einem Spacer von 0,22 mm Dicke, Festkörper in Mengen von 10 - 30 mg in der üblichen KBr-Pillentechnik gemessen.

4) Die Mikroanalysen wurden vom mikroanalytischen Laboratorium der Ciba Aktiengesellschaft, Basel, (Leitung Dr. W. Padowetz) ausgeführt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Soweit bei den gefundenen Analysenwerten nur eine Stelle hinter dem Komma angegeben ist, handelt es sich um Orientierungs-Analysen. Die tolerierte Fehlergrenze beträgt hierbei $\pm$ 0,4 % absolut. Werden für den gefundenen Wert zwei Stellen hinter dem Komma angegeben, so handelt es sich um eine Normalanalyse. Hierbei beträgt die tolerierte Fehlergrenze $\pm$ 0,30 % absolut.

5) Die Schmelzpunkte wurden, soweit nicht anders erwähnt, auf einem Kofler-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze bis 200° C $\pm$ 2°, darüber $\pm$ 4°.

4.2. Synthesen

Synthese von Tetra-acetonitril-kupfer(I)-perchlorat
$Cu(CH_3CN)_4ClO_4$

14,3 g (0,1 Mol) Cu_2O (Siegfried, über konz. H_2SO_4 aufbewahrt und im Mörser fein verrieben) wurden in einem Sulfierkolben in 100 ml Acetonitril (Fluka, purum) suspendiert und langsam 36,5 g (0,22 Mol) 60-proz. $HClO_4$ zugetropft. N_2 als Schutzgas sowie Heizen oder Kühlen sind bei langsamer Zugabe der $HClO_4$ unnötig. Die weissen Kristalle mit einem leichten rosofarbenen Schimmer wurden abfiltriert: 66 g (90% d. Th.). Dieses Rohprodukt wurde in 500 ml Acetonitril gelöst und heiss abfiltriert. Geringe Mengen nicht umgesetzten Kupfer(I)oxyds blieben auf dem Filter zurück. Aus dem Filtrat fielen beim Abkühlen rein weisse, quaderförmige Kristalle aus, die in trockener Luft unbegrenzt haltbar waren. Die Substanz wurde deshalb am besten über H_2SO_4 konz. im Exsikkator aufbewahrt. Zur Analyse wurde 1 Std. bei 25° und 0,05 Torr getrocknet.

$C_8H_{12}O_4N_4ClCu$	Ber.	C 29,37	H 3,70	N 17,12%
MG 327,20	Gef.	C 29,21	H 3,64	N 17,08%

Smp. im Schmelzpunktblock (Röhrchen): 163-167° (unkorr.).

Bei diesem Komplex und bei allen Cu(I)-Komplexen, deren Liganden gegen Oxidation stabil sind, lässt sich der Gehalt an Cu(I) sehr schnell und genau durch Titration mit $KMnO_4$ bestimmen. Man löst den Komplex in Acetonitril, gibt einen Ueberschuss an 2N H_2SO_4 zu und titriert mit $KMnO_4$-Lösung bis zur schwachen Violettfärbung. Bei Konzentrationen im Bereich von $1\text{-}2\cdot10^{-2}$N für die Cu(I)- wie für die $KMnO_4$-Lösung betragen die maximalen Abweichungen vom theoretischen Molekulargewicht 0,8%. Da durch den Ueberschuss an Ligand das einwertige Cu genügend stabilisiert wird, brauchen keine Vorkehrungen gegen Autoxidation getroffen zu werden.

Trocknet man die Substanz bei 25° und 0,05 Torr während 95 Std., so verliert der Komplex zwei Mol Acetonitril, was durch die Elementaranalyse belegt wird. Nach der Abgabe von zwei Mol Acetonitril ist die Substanz hygroskopisch und äusserst autoxydabel.

$C_4H_6O_4N_2ClCu$	Ber.	C 19,6	H 2,45	N 11,4
$(=Cu(CH_3CN)_2ClO_4)$	Gef.	C 20,0	H 3,1	N 11,5

Synthese von Bis-acetonitril-kupfer(I)-p-toluolsulfonat

$Cu(CH_3CN)_2CH_3C_6H_4SO_3$

10 g Cu_2O (Siegfried) (0,07 Mol) wurden im Mörser gemahlen und in einem Sulfierkolben in 200 ml Acetonitril (Fluka, purum) suspendiert. 26,6 g p-Toluolsulfosäure (H_2O) (0,14 Mol) wurden in 200 ml Acetonitril gelöst und durch einen Tropftrichter langsam in den Sulfierkolben gegeben. Bei langsamer Zugabe war weder Kühlen noch Heizen nötig. N_2 als Schutzgas erwies sich als überflüssig. Nachdem das Verschwinden der Rotfärbung die vollständige Umsetzung des Cu_2O angezeigt hatte, wurde die Lösung am Rotationsverdampfer auf ca. 150 ml eingeengt. Nach Zusatz von Aether fielen 44 g weisse Nadeln aus (99% d. Th.). Die Substanz wurde aus Acetonitril-Aether umkristallisiert. Smp. im Schmelzpunktblock (Röhrchen): Grünfärbung ab 90° und Verlaufen bei 160°. Trocknung zur Analyse 2 Std. bei 25° und 0,03 Torr.

$C_{11}H_{13}O_3N_2SCu$	Ber.	C 41,7	H 4,14	N 8,84	S 10,12	Cu 20,05%
(MG 316,84)	Gef.	C 41,57	H 4,15	N 8,8	S 10,31	Cu 20,5%

Die Substanz ist autoxydabler als das mit 4 Acetonitril koordinierte Cu(I) mit Perchlorat als Anion und wesentlich besser in Acetonitril löslich (1M, während mit $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ nur in heisser Lösung höhere Konzentrationen als 0,1M hergestellt werden können). Der Stoff ist löslich in Chloroform und Methylenchlorid, jedoch bildet sich nach kurzer Zeit ein grünlicher Niederschlag, in CH_2Cl_2 schneller als in $CHCl_3$. Gut löslich in H_2O und Methanol, das mit p-Toluolsulfosäure

angesäuert wurde.

Synthese von Bis-thiophan-kupfer(I)-perchlorat
$Cu(Thiophan)_2ClO_4$

1,5 g $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ wurden in 5 ml Thiophan (Fluka, prakt., fraktioniert destilliert) 0,5 Std. auf 100° erhitzt. Am Rotationsverdampfer und am Hochvakuum wurde der überschüssige Ligand entfernt. Aus Dioxan oder Tetrahydrofuran und Aether (abs.) liess sich die Substanz in schönen farblosen Kuben, die infolge Zersetzung keinen definierten Smp. besassen, kristallisieren. Durch Glaskatalyse wurden die Kristalle oberflächlich leicht grün. Ab 170° trat auf dem Koflerblock eine Aenderung der Struktur und Farbe auf. Zur Analyse wurde 48 Std. bei 0,05 Torr und 20°, dann 8 Std. bei 0,02 Torr und 50° getrocknet.

$C_8H_{16}O_4ClS_2Cu$	Ber.	Cl 10,45	S 18,90	Cu 18,72%
(MG 339,33)	Gef.	Cl 10,5	S 19,0	Cu 18,3 %*

(*Cu-Gehalt aus Rückstand (CuO) berechnet).

Synthese von Tris-thioxan-kupfer(I)-perchlorat
$Cu(Thioxan)_3ClO_4$

2 g $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ wurden in 15 ml Thioxan (Aldrich) suspendiert und 2 Std. auf 60° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotationsverdampfer und anschliessend 1 Std. am Hochvakuum bei 0,05 Torr und 25° von überschüssigem Ligand befreit. Nach Umkristallisieren der farblosen Kristalle aus Methylenchlorid-Aether wurde auf der Koflerbank ein Smp. von 120-122° (korr.) gemessen. Zur Analyse wurde 12 Std. bei 25° und 0,03 Torr getrocknet.

$C_{12}H_{24}O_7ClS_3Cu$	Ber.	C 30,31	H 5,09	S 20,23%
(MG 475,50)	Gef.	C 30,6	H 5,4	S 19,9 %

Synthese von Bis-dimethyldisulfid-kupfer(I)-perchlorat
$Cu(CH_3SSCH_3)_2ClO_4$

0,7 g Cu_2O wurden in 3,3 ml Dimethyldisulfid, 5 ml 60-proz. $HClO_4$ und 10 ml Aether unter N_2 suspendiert und das Reaktionsgemisch über Nacht stehengelassen. Das weisse Reaktionsprodukt wurde abfiltriert und mit Aether gewschen. Ausbeute 2,5 g (72% d. Th.). 1 g dieser Rohsubstanz wurde in 4 ml Dimethyldisulfid unter Erwärmen gelöst und durch Filtration von Resten nicht umgesetzten Kupfers befreit. Nach Zugabe von Chloroform und Aether oder Petroläther filen aus dem Filtrat weisse Kristalle aus mit einem Smp. von 110-115°. Bei 150° detonierte die Substanz.

Mit Hilfe von Säure-Basen-Titrationen wurde aus den pro Cu(I) freigesetzten Protonen die Formel $Cu(CH_3SSCH_3)_{1,95}ClO_4$ bestimmt. Die Abweichung des gefundenen Molekulargewichts 347 gegenüber dem für einen (2:1)-Komplex berechneten von 351 beträgt 1,2%. In Anbetracht der beschränkten Genauigkeit der Methode kann ein Ligand-Metall-Verhältnis von 2:1 als gesichert angesehen werden.

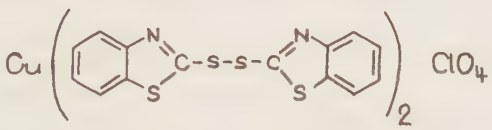
Synthese von Bis-diäthyldisulfid-kupfer(I)-perchlorat
$Cu(C_2H_5SSC_2H_5)_2ClO_4$

Der Diäthyldisulfidkomplex kann als weisse, kristalline Substanz nach der direkten Synthesemethode gefasst werden. Cu_2O wird in überschüssigem Diäthyldisulfid suspendiert und ein geringer Ueberschuss (pro Cu(I)) an 60-proz. $HClO_4$ zugetropft. Die obere Diäthyldisulfidphase wurde abgetrennt und mit Aether versetzt. Es schieden sich hierauf Kristalle ab, die nach Waschen mit Aether aus Chloroform-Aether umkristallisiert wurden.

Vor der Sprengkraft dieser Verbindung ist jedoch zu warnen. Eine Lösung des Diäthylsulfid-kupfer(I)-perchloratkomplexes in Diäthyldisulfid explodierte beim Reiben mit dem Glasstab. 30 mg des Festkörpers schlugen beim Trocknen

am Vakuum bei 20° ein kreisrundes Loch in eine 50-ml-Schliffbirne. Im Exsikkator explodierte der Festkörper ohne jede äussere Einwirkung. Beim Komplex mit Dimethyldisulfid als Ligand fanden wir eine deutlich geringere Explosivität, die aber ebenfalls keine Verbrennungsanalyse gestattete.

Synthese von Bis-(dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid)-kupfer(I)-perchlorat

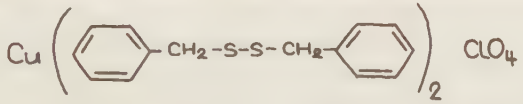


3 g Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid wurden in 250 ml Methylenchlorid gelöst. Unter Einleiten von N_2 wurde 1 g $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ in fester Form zugegeben und bis zur Lösung des Festkörpers auf dem Wasserbad erhitzt. Zu der orangeroten Lösung wurde bis zur Trübung Aether zugesetzt. Beim Abkühlen auf ca. -16° fielen 2,4 g orangerote Kristalle aus (95% d. Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Aether und Trocknen am Hochvakuum (25 Std. bei 60° und 0,001 Torr) wurde ein Smp. von 131-133° (korr.) gefunden. Zur Analyse wurde in gleicher Weise getrocknet.

$C_{28}H_{16}O_4N_4ClS_8Cu$ Ber. C 40,62 H 1,95 Cl 4,28 S 30,98 Cu 7,67%
Gef. C 40,0 H 1,8 Cl 4,4 S 30,9 Cu 7,03%

(Der Cu-Gehalt wurde aus dem Rückstand (CuO) berechnet).

Synthese von Bis-dibenzyldisulfid-kupfer(I)-perchlorat



0,35 g Cu_2O (Siegfried, im Mörser fein zermahlen) und 2,48 g Dibenzyldisulfid (Fluka, purum) wurden in ca. 50 ml Aether gelöst bzw. suspendiert und 0,72 g 70-proz. $HClO_4$ (Fluka, puriss.) unter N_2 zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde dann 3-4 Std. bei einer Badtemperatur von 40-50° unter Rückfluss gehalten. Sobald die Rotfärbung annähernd verschwun-

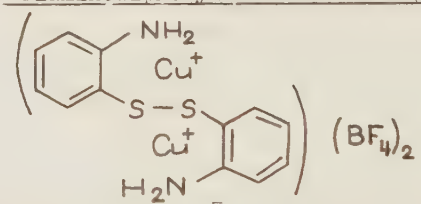
den war, wurde der in Aether unlösliche Komplex abfiltriert. Ausbeute 1,45 g (88% d. Th.). Durch Umkristallisieren aus Chloroform-Aether wurden weisse Kristalle erhalten, Smp. 99-100° (korr.). Im Schmelzpunktblock (Röhrchen) verpuffte die Substanz bei 93°. Kristallisiert man aus Methylenchlorid-Aether um, so wird ein Smp. von 112° gemessen. Analyse nach Trocknung während 14 Std. bei 50° und 0,03 Torr.

$C_{28}H_{28}O_4ClS_4Cu\cdot\frac{1}{2}CH_2Cl_2$ Ber. C 49,0 H 4,16 Cu 9,1 %
(MG=698,3) Gef. C 49,0 H 4,1 Cu 9,15%*

(*Aus Asche als CuO berechnet. Da die Substanz beim Heizen jedoch verpuffte, ist der gefundene Aschegehalt unsicher).

Da bei dieser Substanz keine Wechselwirkung der Disulfidbrücke mit dem einwertigen Cu festgestellt werden konnte, haben wir darauf verzichtet, die Existenz des zugerechneten halben Mols Lösungsmittel (Methylenchlorid) nachzuweisen.

Synthese von o,o'-Diaminodiphenyldisulfid-di-kupfer(I)-bis-fluoroborat



628 mg $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ ($2\cdot10^{-3}$ Mol) wurden unter N_2 in 200 ml Methylenchlorid gelöst und mit einer Lösung von 248 mg Bisorthoanilindisulfid (10^{-3} Mol) in 50 ml sauerstoffreiem Methylenchlorid unter N_2 versetzt. Es trat augenblicklich eine intensive Dunkelfärbung auf. 100 mg (18% d. Th.) eines dunkelbraunen Niederschlages wurden abfiltriert und 15 Std. bei 70° und 0,01 Torr zur Analyse getrocknet.

$C_{12}H_{12}N_2B_2F_8S_2Cu_2$ Ber. C 26,25 H 2,2 S 11,68 Cu 23,15%
(MG 549,0) Gef. C 26,6 H 2,9 S 11,3 Cu 25,1 %*

(Cu-Gehalt aus Asche als CuO berechnet. Rechnet man mit CuS

als Aschenprodukt, so werden 20,9% Cu erhalten). Die Substanz ist hygroskopisch und schmilzt bis 300° nicht.

Synthese von o,o'-Diaminodiphenyldisulfid-di-kupfer(I)-bis-perchlorat

Dieser Perchloratkomplex wurde nach der gleichen Vorschrift wie obiger Fluoroboratkomplex hergestellt. Er ist ebenfalls hygroskopisch und explodiert heftig. Trocknung zur Analyse 24 Std. bei 25° und 0,04 Torr.

$C_{12}H_{12}O_8N_2Cl_2S_2Cu_2$ Ber. C 25,1 H 2,08 N 4,87%
Gef. C 25,5 H 3,0 N 5,4 %

Sowohl der Fluoroborat- wie auch der Perchloratkomplex lösen sich in Acetonitril unter Gelbfärbung. Da Cu(II) mit dem Liganden Bisorthoanilindisulfid in Acetonitril eine intensive violette Färbung zeigt, können Spuren von Cu(II) nachgewiesen werden, wenn man den Cu(I)-Komplex in Acetonitril löst.

Ausgangssubstanzen: $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ wurde nach der von Meerwein et al. [41] angegebenen Methode hergestellt. Bisorthoanilindisulfid wurde aus o-Aminothiophenol durch Oxidation mit $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in saurer Lösung bereitet. Umkristallisation aus Methanol-Wasser, Smp. 91-93° (korr.).

Synthese von Tetrakis-(trimethoxyphosphin)-kupfer(I)-perchlorat = $Cu(P(OCH_3)_3)_4ClO_4$

2 g $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ wurden unter N_2 in 50 ml Trimethoxyphosphin (Fluka, prakt.) suspendiert. Nach 3/4-stündigem Heizen ging der Kupferacetonitrilperchloratkomplex vollständig in Lösung. Beim Abkühlen fielen weisse Kristalle aus. Nach Entfernen von überschüssigem Ligand und Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und am Hochvakuum wurden 3,4 g weisses, kristallines Produkt erhalten (90% d. Th.). Die Substanz löste sich in heissem Wasser. Bei längerem Heizen

auf dem Wasserbad trat jedoch Disproportionierung ein. Umkristallisation aus Methylenchlorid-Aethyläther-Gemisch. Smp. 138° (korr.). Zur Analyse wurde 14 Std. bei 20° und 0,05 Torr getrocknet.

$C_{12}H_{36}O_{16}ClP_4Cu$	Ber.	C 22,2	H 5,55	Cl 5,47%
(MG = 639)	Gef.	C 22,6	H 5,7	Cl 5,7 %

Synthese von Tetrakis-(triäthoxyphosphin)-kupfer(I)-perchlorat = $Cu(P(OC_2H_5)_3)_4ClO_4$

2,1 g $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ wurden in 10 ml Triäthoxyphosphin 1 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde am Rotationsverdampfer während 1 Std. bei 80° eingeengt. Nach Zugabe von wenig Wasser fielen 5,15 g weisse Kristalle aus (98% d. Th.). Die Kristalle liessen sich aus Methylenchlorid-Aether ebenso wie aus Methanol-Wasser umkristallisieren. Die auf dem letzteren Wege umkristallisierte Substanz wurde 24 Std. bei 0,02 Torr und 50° getrocknet. Smp. 167-169° (korr.). Da die Substanz bei höheren Temperaturen explodierte, konnte in der Analyse nur der Halogengehalt bestimmt werden. Zur Analyse wurde 24 Std. bei 50° und 0,02 Torr getrocknet.

$C_{24}H_{60}O_{16}ClP_4Cu$	Ber.	Cl	4,28%
(MG=827,62)	Gef.	Cl	4,4 %

4.3. Titrationen

a) Verwendete Substanzen: Imidazol (Merck), Methylimidazol (Fluka), Histamin·2HCl (Hoffmann-La Roche), 1-Methylhistamin und 3-Methylhistamin (eigene Herstellung). Die Dipikrate von 1- und 3-Methylhistamin wurden nach einer Synthesevorschrift von Rothschild und Schayer [42] bereitet. In dieser vom Histamin ausgehenden Synthese fielen beide isomeren Methylhistamine als Dipikrate an. Das 3-Methylhistamin-dipikrat ist in allen getesteten Lösungsmitteln unlöslicher als das 1-Methylhistamin-dipikrat. Letzteres kann deshalb durch fraktionierte Kristallisation in reiner Form gewonnen werden. 3-Methylhistamin ist dagegen immer mit dem löslicheren 1-Isomeren verunreinigt. Die vierte Fraktion mit einem Smp. von 182-192° (Lit.-Smp. des 1-Methylhistamin-dipikrats 216-217,5°, Smp. des 3-Isomeren 201° [27]) zeigte bei der Titration eine pK-Verschiebung um 0,73 Einheiten gegenüber dem reinen 1-Isomeren, Smp. 216-218°. Für beide Substanzen wurde bei der Titration ein mittlerer Fehler von 0,03 pK-Einheiten über einen Bereich von 1 pH-Einheit bestimmt. Die theoretische Kurve eines Gemisches von 10% 1-Methylhistamin (pK=5,97) und 90% 3Methylhistamin (pK=6,70) zeigt einen mittleren Fehler der pK-Bestimmung über 1 pH-Einheit von>0,04. pK-Einheiten.

Aus den Methylhistamin-dipikraten wurden die entsprechenden Perchlorate nach folgendem Verfahren gewonnen: 58,3 mg (10^{-4} Mol) wurden in 2 ml dest. Dimethylformamid gelöst, dann 3 ml 1N $HClO_4$ und 4 ml Chloroform zugegeben. Nach Ausschütteln und Abtrennen der Chloroformphase wurde nochmals mit 2 ml Dimethylformamid und 4 ml Chloroform ausgeschüttelt. Nach weiterem dreimaligem Extrahieren mit je 4 ml Chloroform erhielt man eine farblose Lösung. Anschliessend wurden 0,7 g $NaClO_4 \cdot H_2O$ (BDH, puriss.) und 2 ml 1N NaOH zugegeben und die Lösung mit 0,1N NaOH auf pH 3,2 einge-

stellt. Auffüllen auf 50 ml ergab eine Lösung, die $2 \cdot 10^{-3}$M an Methylhistamin und 0,1M an $NaClO_4$ war. Die Titrationen bestätigten das berechnete Molekulargewicht und den quantitativen Ausschüttelprozess.

CH_3CN (Fluka, purum) wurde über K_2CO_3 geschüttelt, dann über P_2O_5 fraktioniert destilliert und der Reinheitsgrad der einzelnen Fraktionen durch automatische Titration bestimmt (siehe unten). 0,1M Cu(I)-Lösung wurde durch Auflösen von $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ in Acetonitril hergestellt. In 100% Acetonitril erübrigten sich alle Vorsichtsmassnahmen gegen Sauerstoff. Die Cu(I)-Normalität wurde durch Titration mit 0,1N NaOH (Titrisol, gegen KH_2PO_4 überprüft) bestimmt (Hydrolysenreaktion).

b) Durchführung: Die Titrationen wurden mit einer automatischen Titrationseinheit der Firma Metrohm (pH-Meter E 300, Impulsomat E 373, Dosigraph E 364) und einer Metrohm XU 100 Glaselektrode unter folgenden Bedingungen aufgenommen: Titration von jeweils 20 ml 0,1M wässeriger $NaClO_4$, deren Ligandkonzentration in allen Fällen (ausser beim Methylimidazol) $2 \cdot 10^{-3}$M war (21 ± 1^{o}). Vor der Zugabe von Cu(I) in Acetonitril wurde die Lösung mindestens 5 Min. mit einem starken Strom sauerstofffreien wassergesättigten Stickstoffs gespült. (99,99-proz. N_2 wurde durch 2 (V^{2+})-Waschflaschen geleitet, mit NaOH säurefrei gewaschen und anschliessend durch zwei Wasserwaschflaschen mit Fritte an Wasserdampf gesättigt.) Als Kriterium der restlosen Sauerstoffverdrängung kann der bei der Zugabe von Cu(I)-Lösung sich nicht erhöhende pH gelten. Das Kriterium der Blaufärbung ist in diesen Konzentrationsbereichen zu schwach.

4.4. Kupfer-Acetatkomplex gemischter Wertigkeit

Herstellen des Mischvalenzkomplexes

Um möglichst gute Reproduzierbarkeit zu erzielen, entwickelten wir ein Standardverfahren, nach welchem alle unsere Messungen durchgeführt wurden:

Die Küvette (Fig. 14) wurde mit 10 ml Stammlösung gefüllt: 0,1N Essigsäure und $5 \cdot 10^{-3}$N Natriumacetat in abs. Methanol. Mit gereinigtem und an Methanol gesättigtem N_2 wurde die Küvette 15 Min. gespült. In zwei Röhrchen wurden die eingewogenen Cu(I)- und Cu(II)-Verbindungen in die Seitenarme eingeführt. Durch einen ausgezogenen Polyäthylenschlauch leiteten wir den N_2 während weiteren 15 Min. in die Küvette ein. Anschliessend wurde die geschlossene Küvette 5 Min. geschüttelt. Nach dieser Zeit gingen die Festkörper in Lösung und der Komplex war maximal ausgebildet. Beim Stehenlassen der Küvette über einen Zeitraum von 24 Std. nimmt die Totalextinktion bis zu 4% ab. Der Komplex ist also beständig, falls Autoxidation vermieden wird.

Verwendete Substanzen:

$Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, Fluka.
$Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ p. A., eigene Herstellung.
Methanol über $Mg(OCH_3)_2$ absolutiert und destilliert.
Essigsäure, Fluka p. A., über Chromsäure destilliert.
Natriumacetat, wasserfrei (Siegfried).

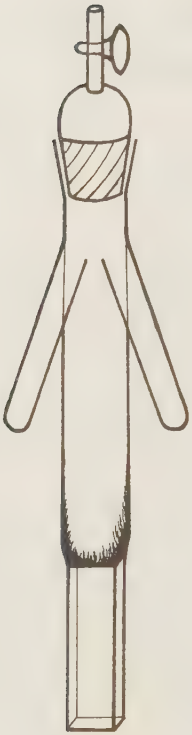


Fig. 14

Küvette für sauerstoffreie Messungen im Spektrophotometer

6. Zusammenfassung

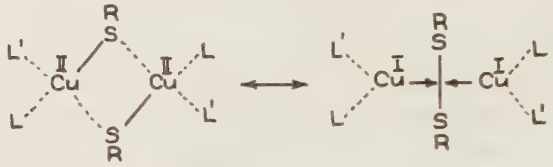
Das Thema der vorliegenden Dissertation ergab sich aus der Stabilisierung einwertigen Kupfers in wässeriger Lösung durch Acetonitril, welche ich gemeinsam mit Dr. Hemmerich im Laufe meines anorganisch-vorgerückten Praktikums feststellte (Vorpublikation Hemmerich und Sigwart [43]). Das Ion $Cu(I)(CH_3CN)_2^+$ ist in verdünnter wässeriger Lösung stabil, wenn ein kritisches pH nicht überschritten und ein kritischer Ligandüberschuss nicht unterschritten wird, so dass damit chemisch wie mit einem Aquo-Ion gearbeitet werden kann. Daraus erschloss sich ein völlig neuer Zugang zur Chemie des einwertigen Kupfers in polarer Lösung, welchen wir auch in der vorliegenden Arbeit nicht in voller Breite ausschöpfen konnten. Wir haben uns daher auf die Beantwortung der folgenden Teilprobleme konzentriert, deren besonderes Interesse sich aus ihrem biologischen Aspekt ergab:

1) Abgrenzung der Ligandspezifität des Cu(I) auf Grund der Pearson'schen "Härte"-Skala. Unter den biologisch möglichen Liganden fanden wir hinreichende Cu(I)-Affinität bei Mercaptiden (Cystein), Disulfiden (Cystin), Sulfiden (Methionin) und als einzigem N-Ligand Imidazol. Alle O-Liganden scheiden für Cu(I) unter physiologischen Bedingungen aus.

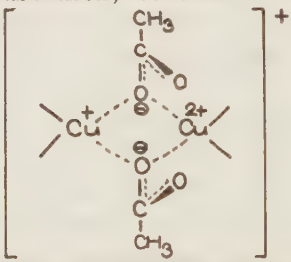
2) Welche Koordinationszahlen betätigt Cu(I) in verdünnter wässeriger Lösung - diese Frage koinzidiert mit der Frage nach der Stabilität von Chelatkomplexen beim Cu(I). Wir zeigen, dass allgemein nur gestreckte Komplexe L-Cu(I)-L stabil sind, auch bei an sich mehrzähnigen Liganden wie aliphatischen Polyaminen oder Histamin. Die einzigen Ausnahmen stabiler Fünf- und Sechsring-Chelate fanden wir beim Methionin, S-Alkyl-cysteamin, Dipyridyl, Riboflavin und beim Cystamin, während Cysteamin (Mercaptide allgemein) und Imidazol bevorzugt Kettenpolymere L-Cu-L-Cu-L ausbilden, in denen Cu wie auch L die Koordinationszahl 2 betätigen.

Die offenbare Ausnahme der "Chelatbildner"-Liganden können wir daraus erklären, dass in allen diesen Fällen mindestens eine Haftstelle des Liganden Akzeptor-Tendenz haben muss im Sinne einer "$(d,d)_\pi$ back donation" bei Cu-SR_2 und einer "$(d,\pi)_\pi$ back donation" bei Dipyridyl.

3) Der damit definierte Metall-Ligand-Ladungstransfer kann sich mit wachsendem Akzeptorcharakter des Liganden verstärken im Sinne einer Valenzmesomerie, welche wir betätigt fanden par excellence in dem bisher falsch gedeuteten System:



Wir sind daher weiterhin eingetreten auf die Frage, ob in solchen Systemen "unbestimmbare Valenz", d. h. echte Elektronendelokalisation über den ganzen Komplex vorliegt oder aber ein - schneller oder weniger schneller - physikalischer Elektronenaustausch, so etwa in dem neuen Komplextyp



den wir als "Mischvalenzkomplex" bezeichnen. Die endgültige Abklärung dieser Frage muss Elektronenspinresonanz- und magnetochemischen Messungen überlassen bleiben, welche ich auf Grund eines mir gewährten postdoktoralen Stipendiums im Laboratorium von Dr. J. Spence, Utah State University, auszuführen vorhabe.

Die folgenden neuen Verbindungen wurden im Laufe dieser Arbeit in kristalliner Form isoliert:

1) Bis-thiophan-kupfer(I)-perchlorat

2) Tris-thioxan-kupfer(I)-perchlorat

3) Bis-(dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid)-kupfer(I)-perchlorat

4) o,o'-Diaminodiphenyldisulfid-di-kupfer(I)-bis-(fluoroborat)

5) o,o'-Diaminodiphenyldisulfid-di-kupfer(I)-bis-perchlorat

6) Tetrakis-(trimethoxyphosphin)-kupfer(I)-perchlorat

7) Tetrakis-(triäthoxyphosphin)-kupfer(I)-perchlorat

8) Tetrakis-acetonitril-kupfer(I)-perchlorat

9) Bis-acetonitril-kupfer(I)-p-toluolsulfonat

10) Bis-(dibenzyldisulfid)-kupfer(I)-perchlorat

Literatur

[1] R.P. Jezkowski und J.L. Margrave, J.Amer.Chem.Soc. 83, 3547 (1961)

[2] S. Ahrland, J. Chatt und N.R. Davies, Quart.Rev. (London) 12, 265 (1958)

[3] R.G. Pearson, J.Amer.Chem.Soc. 85, 3533 (1963)

[4] R.J.P. Williams und J.D. Hale, Structure and Bonding 1, 249 (1966)

[5] C.K. Jörgensen, Structure and Bonding 1, 234 (1966)

[6] "Stability constants of metal ion complexes, The Chemical Society, London 1964 (abgeschätzt von Bjerrum)

[7] E.I. Onstott und H.A. Laitinen, J.Amer.Chem.Soc. 72, 4724 (1950)

[8] A. Zuberbühler, Helv.Chim.Acta 50, 466 (1967)

[9] F. Giretti in "Oxygenases", O. Hayaishi, ed. New York, Academic Press, 1962

[10] L. Graf und S. Fallab, Experientia 20, 46 (1964)

[11] R.S. Nyholm, Proc.Chem.Soc. 1961, 273

[12] L.E. Orgel, J.Chem.Soc 1958, 4186

[13] C.K. Jörgensen, Dissertation Kopenhagen 1957

[14] J.D.W. van Voorst und P. Hemmerich, Proc. 9th I.C.C.C. St. Moritz 1966, S. 403, Verlag Helv.Chim.Acta, Basel

[15] R.J.P. Williams in "The Biochemistry of Copper", J. Peisach, P. Aisen, W.E. Blumberg, eds., Academic Press, New York 1966, p. 134

[16] H. McConnel und N. Davidson, J.Amer.Chem.Soc. 72, 3168 (1950)

[17] E. Fluck, W. Kerler und W. Neuwirth, Angew. Chem. 75, 467 (1963)

[18] I. Bernal, E.A.V. Ebsworth, J.A. Weil, Proc.Chem.Soc. (1959) 57

[19] P. Hemmerich, H. Beinert und T. Vänngard, Angew.Chem. 78, 449 (1966)

[20] P. Hemmerich, Habilitationsarbeit Basel 1962

[21] H.L. Schläfer, "Komplexbildung in Lösung", Springer Verlag, Berlin 1961

[22] R.W. King, T.J. Hüttemann, J. Verkade, Chem.Comm 1965, 561

[23] N. Li, H. White und E. Doody, J.Amer.Chem.Soc. 76, 6219 (1954)

[24] B. Jenny und R.Williams, J.Chem.Soc. 1961, 2007
[25] C. Hawkins und D. Perrin, J.Chem.Soc. 1962, 1351
[26] Th. Kaden und A. Zuberbühler, Helv.Chim.Acta 49, 2189 (1966)
[27] F.L. Pyman, J.Chem.Soc. J.Chem.Soc. 99, 2172 (1911)
[28] P. Hemmerich in "The Biochemistry of Copper", J. Peisach, P. Aisen und W.E. Blumberg, eds., Academic Press, New York 1966, p. 15
[29] G. Bergson, G. Claeson und L. Schotte, Acta Chem.Scand. 16, 1159 (1962)
[30] H.G. Smith und E. Rundle, J.Amer.Chem.Soc. 80, 5075 (1958)
[31] P. Hemmerich, H. Beinert und T. Vänngard, Angew.Chem. 78, 449 (1966)
[32] A. Ehrenberg, D. Gould und P. Hemmerich, in Vorbereitung
[33] W.E. Haines, R.V. Helm und J.S. Ball, J.Phys.Chem. 58, 274 (1958)
[34] N.A. Rosenthal und G. Oster, J.Amer.Chem.Soc. 83 4447 (1961)
[35] J.Tsuyugi und T. Nakabashi, J.Org.Chem. 24, 808 (1959)
[36] U. Schmidt, P. Grafen und H.W. Soedde, Ann.Chemie 670, 162 (1963)
[37] A. Simon und H. Küchler, Z.anorg.allg.Chem. 260, 168 (1949)
[38] D.W. Scott, H.L. Fink, J.P. McCullough, M.E. Gross, R.E. Pennington und G. Waddington, J.Amer.Chem.Soc., 74, 2478 (1952)
[39] E. Doehlemann und H. Frommherz, Z.phys.Chem. 171A, 353 (1934)
[40] Privatmitteilung von A. Ehrenberg, Stockholm
[41] H. Meerwein, V. Hederich und U. Wunderlich, Ber.dtsch.pharm. Ges. 63, 548 (1958)
[42] Z. Rothschildt und R.W. Schayer, Biochim.Biophys.Acta 30, 24 (1958)
[43] P. Hemmerich und C. Sigwart, Experientia 19, 488 (1963)

C. A. Grob, F. Grün, P. Hemmerich, P. Huber, K. Jaspers, W. Kuhn, H. Labhart, A. Marxer, E. Miescher, A. Portmann, B. Prijs, T. Reichstein, P. Schiess, Ch. Tamm, M. Thürkauf, E. Wenk, R. Wizinger.

Allen diesen Herren danke ich für Ihre Bemühungen. Meinen besonderen Dank möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. P. Hemmerich für seine stete Hilfbereitschaft und seine überaus wertvollen Ratschläge aussprechen.

Den Herren stud. chem. R. Lebet und P. Bloch, sowie Fräulein Ursula Hartmann und Fräulein Liselotte R. Nebel danke ich für tatkräftige Mithilfe bei Teilen dieser Arbeit.

Dem Evangelischen Studienwerk e. V. sei mein Dank ausgesprochen für ein Promotionsstipendium aus Mitteln der Stiftung Volkswagenwerk.

Der Gesellschaft Deutscher Chemiker danke ich für ein "Übergangsstipendium", welches mir auf Fürsprache von Herrn Prof. Dr. Otto Bayer gewährt wurde.

Curriculum vitae

Am 3.2.1939 wurde ich, Christoph Eberhard Sigwart, als Sohn des Chemikers Dr. August Sigwart (gest. 1942) und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Ahrem, in Wuppertal geboren.

Nach dreieinhalb Jahren Volksschule in St. Märgen im Schwarzwald und in Wuppertal trat ich im Frühjahr 1949 in das mathematisch-naturwissenschaftliche Carl Duisberg- Gymnasium in Wuppertal-Barmen ein. Im Frühjahr 1958 bestand ich hier das Abitur und immatrikulierte mich an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg i.Br. für das Fach Geologie, das mich aber nicht befriedigte. Im Frühjahr 1959 wechselte ich zur Fachrichtung Chemie über und immatrikulierte mich an der Universität Basel. Während meines Studiums legte ich folgende Examina ab:

Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie
Sommersemester 1961

1. Vordiplom in Mathematik und Mineralogie
Wintersemester 1960/61

2. Vordiplom in Astronomie und Physik
Wintersemester 1962/63

Examen in Farbenchemie
Sommersemester 1963

Diplom in anorganischer, organischer und
physikalischer Chemie
Wintersemester 1963/64

Im Januar 1964 begann ich die vorliegende Dissertation unter Leitung von Herrn PD. Dr. P. Hemmerich und beendete sie im April 1967.

Im Verlauf meiner Studien besuchte ich Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:
E. Baumgartner, P. Bearth, W. Becker, M. Becker, P. Buchner, H. Dahn, P. Diehl, H. Erlenmeyer, S. Fallab, J. Gantner,